ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 MAI 1934.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE BOREL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Bohuslav Hostinský**, professeur à l'Université de Brno, qui assiste à la séance.

M. le **Président** annonce à l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 23 mai au lieu du lundi 21.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le bureau un volume intitulé *Hommage à la mémoire du professeur* Jean Cantacuzène.

M. **E. Borel** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. N. M. Gunther : *La théorie du Potentiel et ses applications aux problèmes fondamentaux de la Physique mathématique*, qui fait partie de la *Collection de Monographies sur la Théorie des fonctions*, publiée sous sa direction.

M. **J. Schokalsky**, par l'organe de M. **G. Perrier**, fait hommage à l'Académie d'une *Contribution à l'estimation du bilan hydrologique de la mer Baltique*.

NOMINATIONS.

M. **W. W. Campbell** est désigné pour représenter l'Académie au Congrès que l'*American Association for the Advancement of science* doit tenir à Berkeley du 18 au 23 juin 1934.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Économie rurale, en remplacement de M. *E. Roux*, décédé.

Il y a trois tours de scrutin. Le dépouillement donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.	3e tour.
Nombre de votants	50	50	50
Suffrages obtenus	—	—	—
par M. Gustave Moussu	17	24	28
M. Émile Brumpt	13	18	20
M. Maurice Javillier	9	6	2
M. Louis Roule	9	2	»
M. Constantin Levaditi	2	»	»

M. **Gustave Moussu**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Royaume de Belgique. Ministère des Colonies. *Carte géologique du Congo à l'échelle du 500 000e. Région de Zobia* (Feuille n° 12).

2° Ch. Poisson. *Sur la formation de typhons à Madagascar.*

M. **Jean Becquerel** prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section de Physique par le décès de M. *P. Villard*.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur la notion de la catégorie de MM. L. Lusternik et Schnirelmann.* Note (¹) de M. **Karol Borsuk**, transmise par M. Émile Borel.

Dans leurs études de certains problèmes de la géométrie différentielle et du calcul des variations, MM. Lusternik et Schnirelmann (²) ont introduit un nouvel invariant topologique défini pour chaque sous-ensemble fermé E de la variété (³) donnée M, nommé la *catégorie de* E *relative à* M. La définition de MM. Lusternik et Schnirelmann peut s'énoncer ainsi :

La catégorie de E *relative à* M (notation : cat. ME) *est le plus petit de tous les nombres cardinaux* m *tels que* E *se laisse décomposer en* m *ensembles fermés relativement à* E *et contractiles dans* M (⁴).

Or, les ensembles ne contenant qu'un seul point étant fermés et contractiles dans chaque espace (⁵), la définition de la catégorie est valable non seulement dans le cas où E est un sous-ensemble fermé d'une variété M, mais aussi dans le cas très général *d'un sous-ensemble quelconque* E *d'un espace arbitraire* M. Ce point de vue général n'est pas dépourvu d'intérêt, car la notion de la catégorie n'est pas seulement utile par ses applications géométriques, mais aussi importante pour la topologie générale. Ainsi, par exemple, comme il résultera du théorème V, la catégorie est un invariant qui caractérise quelquefois telles propriétés topologiques qui ne se laissent pas exprimer par les invariants basés uniquement sur la notion de l'homologie.

Néanmoins, l'étude de la notion de la catégorie semble prêter le plus grand intérêt non dans le cas des espaces arbitraires, mais dans le cas des espaces spéciaux se distinguant par une structure locale bien simple,

(¹) Séance du 23 avril 1934.

(²) L. Lusternik, *Monatsh. f. Math. u. Phys.*, 37, 1930, p. 125-130; L. Schnirelmann, *Monatsh. f. Math. u. Phys.*, 37, 1930, p. 131-134. Cf. aussi L. Lusternik et L. Schnirelmann, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 534-536.

(³) On entend par *variété* un polyèdre connexe qui est en chacun de ses points localement homéomorphe à l'espace euclidien.

(⁴) Au sens de ma Note des *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 952.

(⁵) Tous les espaces considérés dans cette Note sont supposés métrisables.

par exemple des *espaces compacts localement contractiles* (¹). On peut ainsi démontrer que la plus grande partie des résultats de MM. Lusternik et Schnirelmann concernant la catégorie des sous-ensembles des variétés reste valable aussi pour ces espaces. En particulier on a les théorèmes :

THÉORÈME I. — *La catégorie d'un sous-ensemble arbitraire d'un espace compact localement contractile relativement à cet espace est finie.*

THÉORÈME II (²). — *Il existe, pour chaque sous-ensemble fermé* E *de dimension finie d'un espace compact localement contractile* M, *un entourage* U *tel que* $\text{cat}_M U = \text{cat}_M E$.

THÉORÈME III (³). — E *étant un sous-ensemble fermé du continu localement contractile* M, *on a* $\text{cat}_M E \leq \dim E + 1$.

Il importe de remarquer que le théorème III ne se laisse pas généraliser sur les espaces péaniens (⁴) arbitraires. On a au contraire le théorème suivant :

THÉORÈME IV. — *Il existe pour tout nombre cardinal* $w \leq \aleph_0$ *une courbe régulière* (⁵) C *telle que* $\text{cat}_C C = w$. *Il existe aussi des courbes régulières* C *pour lesquelles on a* $\text{cat}_C C > \aleph_0$.

THÉORÈME V. — *La condition nécessaire et suffisante pour que le groupe fondamental d'un continu localement contractile* M, *pour lequel* $\text{cat}_M M \leq 2$, *ne contienne qu'un seul élément zéro est que le nombre, relatif à la connexion linéaire, de Betti* (⁶) *de* C *disparaisse.*

En appliquant particulièrement le théorème V à l'exemple bien connu, dû à Poincaré (⁷), d'une variété P à trois dimensions, dont toutes les propriétés d'homologie coïncident avec celles d'une surface sphérique à trois dimensions S_3 mais dont le groupe fondamental contient plus d'un élément, on obtient l'inégalité $\text{cat}_P P > 2 = \text{cat}\, S_3$. Il en résulte :

COROLLAIRE. — *La catégorie d'un espace rel. à soi-même ne se laisse pas en général exprimer uniquement par les propriétés d'homologie de cet espace.*

(¹) *Loc. cit.*

(²) Pour les variétés riemanniennes, démontré par M. LUSTERNIK, *loc. cit.*, 4, p. 127.

(³) Pour les variétés riemanniennes, démontré par M. SCHNIRELMANN, *loc. cit.*, th. 1, p. 132.

(⁴) Espace péanien = image continue de l'intervalle < 0, 1 >.

(⁵) Au sens de M. K. MENGER, *Kurventheorie*, 1933, p. 98.

(⁶) Quant à la définition des nombres de Betti et du groupe fondamental, voir par exemple S. LEFSCHETZ, *Topology*, 1930, p. 82-83 et 323-334.

(⁷) *Rendic. Palermo*, 18, 1904, p. 45-110.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'existence des intégrales holomorphes des équations différentielles du premier ordre dans les cas singuliers.* Note (1) de M. **Spyridion Sarantopoulos**.

Les recherches de Briot et Bouquet sur les propriétés des fonctions définies par des équations différentielles (2) ont conduit à l'étude de quelques formes particulières

$$x\frac{dy}{dx} = ay + f(x, y) \tag{1}$$

ou, plus généralement,

$$x^{\mu}\frac{dy}{dx} = ay + f(x, y), \quad [f(0, 0) = 0] \quad (\mu > 1), \tag{2}$$

$f(x, y)$ étant holomorphe dans le voisinage de $x = 0$, $y = 0$ et ne renfermant pas de terme du premier degré en y.

L'équation (1) a été étudiée par Briot et Bouquet. MM. E. Picard (3) et H. Poincaré (4) ont complété l'étude de (1), en donnant des représentations analytiques des intégrales.

M. Dulac (5) a fait d'importantes recherches sur l'équation (2), et aussi M. Bendixson. Ils se sont attachés à l'étude des intégrales non holomorphes.

Je me propose de faire connaître certains résultats de mes recherches concernant les conditions suffisantes et nécessaires qui doivent être remplies pour qu'il existe, au voisinage du point $x = 0$, une intégrale holomorphe et s'annulant pour $x = 0$. J'ai établi les théorèmes suivants :

I. Soit l'équation différentielle

$$x^2\frac{dy}{dx} = ay + x\varphi(x) + x\sigma(x)y \tag{4}$$

---

(1) Séance du 7 mai 1934.

(2) *Journal de l'École Polytechnique*, **21**, 1856.

(3) *Comptes rendus*, **87**, 1878, p. 432 et 743; *Bull. Société mathématique*, **12**, 1884.

(4) *Journal de l'École Polytechnique*, 1re série, **28**, 45e cahier, 1878, p. 13.

(5) *Journal de l'École Polytechnique*, 2e série, 9e cahier, 1904, p. 1.

où les fonctions

$$\varphi(x) = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + \ldots,$$
$$\sigma(x) = \delta_1 + \delta_2 x + \delta_3 x^2 + \ldots$$

sont holomorphes au voisinage du point $x = 0$; soit encore

$$A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + \ldots$$

le développement taylorien de la fonction $\varphi(x) e^{\int_0^x \frac{\sigma(x) - \delta_1}{x} dx}$ suivant les puissances de x dans un cercle ayant l'origine pour centre et un rayon égal à r $(r > 0)$.

Alors, *pour que l'équation* (4) *ait une intégrale* $g(x)$ *holomorphe au voisinage du point* $x = 0$ *et s'annulant avec* x, *il est nécessaire et suffisant que* a *soit un zéro de la fonction entière*

$$\Phi(x) = A_0 + \frac{A_1}{1 - \delta_1} x + \frac{A_2}{(1 - \delta_1)(2 - \delta_1)} x^2 + \ldots + \frac{A_\nu}{(1 - \delta_1)(2 - \delta_1)\ldots(\nu - \delta_1)} x^\nu + \ldots$$

si δ_1 *n'est pas un nombre entier et positif, ou de la fonction*

$$\Phi_1(x) = A_\lambda + \frac{A_{\lambda+1}}{1} x + \frac{A_{\lambda+2}}{1.2} x^2 + \ldots + \frac{A_{\lambda+u}}{1.2.3\ldots u} x^u + \ldots$$

si δ_1 *est égal à un nombre entier positif* λ.

Le rayon d'holomorphie de $g(x)$ *sera au moins égal à* r.

Remarque. — Pour $\sigma(x) \equiv 0$ on retrouve, comme cas particulier, le théorème de Briot et Bouquet.

II. *Pour que l'équation différentielle*

$$x^{\mu+1} \frac{dy}{dx} = ay + x\varphi(x) + \delta x^\mu y,$$

où $\varphi(x) = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + \ldots$ *est holomorphe au voisinage du point* $x = 0$, *ait une intégrale holomorphe dans le domaine de ce point et s'annulant avec* x, *il est nécessaire et suffisant que* a *soit un zéro commun de toutes les fonctions entières*

$$\Phi_\nu(x) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} b_{\mu\lambda+\nu} \frac{a^\lambda}{(\nu + 1 - \delta)(\nu + 1 + \mu - \delta)\ldots[\nu + 1 + \mu(\lambda - 1) - \delta]}$$
$$(\nu = 0, 1, 2, \ldots, \mu - 1),$$

δ *n'étant pas un nombre entier positif.*

Si δ est égal à un nombre entier $h+1+\mu(l-1)$ $(h<\mu)$, la fonction $\Phi_h(x)$, qui correspond à $\nu=h$, doit être remplacée par la suivante :

$$\varphi_h(x)=b_{\mu l+h}+\frac{b_{(l+2)\mu+h}}{1.\mu}a+\frac{b_{(l+2)h+\mu+h}}{1.2.\mu^2}a^2+\ldots+\frac{b_{(l+u)\mu+h}}{1.2.3\ldots u\mu^u}a^u+\ldots.$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les ensembles de points qui ne peuvent être ensembles de zéros d'une fonction analytique de plusieurs variables.* Note (¹) de M. **Beppo Levi**, présentée par M. Hadamard.

J'ai donné (²) récemment différentes constructions d'ensembles de points de l'espace complexe à k dimensions qui ne peuvent être ensembles de zéros d'une fonction analytique régulière en un point qui soit le seul point d'accumulation de l'ensemble. Le problème n'est pas nouveau et d'autres solutions ont été données (³) : il ne paraît pas, en effet, qu'on puisse songer à une résolution univoque et il s'agit plutôt de signaler des constructions le plus expressives possible, qui laissent le plus possible d'arbitraire, qui donnent lieu à des ensembles le moins étendus possible.

Je voudrais donner ici une nouvelle construction qui me paraît d'un certain intérêt à cet égard.

1. Je remarque avant tout que *si $f(x_1, x_2)$ est une fonction analytique des deux variables x_1, x_2 régulière autour de* $(0, 0)$, *avec* $f(0,0)=0$, *on peut assigner un entier positif n et un nombre réel positif ρ tels que sur chaque droite passant par le point* $(0, 0)$ *et qui n'est pas tout entière composée de zéros de f il n'y a pas plus de n zéros de f à une distance $<\rho$ de* $(0, 0)$. La démonstration de cette proposition réussit très facile comme application du théorème préparatoire de Weierstrass et sera donnée ailleurs : au point de vue géométrique elle affirme que, tandis qu'une courbe algébrique peut être rencontrée par une droite au voisinage d'un de ses points, quelle que soit la multiplicité de celui-ci, en un nombre de points qui peut aller jusqu'au degré de la courbe, pour une courbe analytique, pour laquelle l'analogue

(¹) Séance du 23 avril 1934.

(²) *Bollettino dell' Un. Mat. Italiana*, **13**, 1934, p. 1-5 et 104.

(³) Une bibliographie, qui ne prétend pas être complète, se trouve dans la Note citée. Voir aussi Tullio Viola, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 705).

de l'ordre est infini, ledit nombre de points d'intersection a toujours une limite supérieure finie.

2. Il résulte immédiatement de cette proposition que *si une fonction analytique $f(x_1, x_2)$ est régulière en un point et si la limite supérieure du nombre de ses points alignés voisins de ce point est ∞, ladite fonction est identiquement nulle* ([1]). On peut ainsi construire des ensembles de points qui aient comme point limite unique un point O assigné, qui soient contenus dans une aire donnée quelconque ayant O sur son contour, et tels que la condition, pour la fonction, de s'annuler en ces points, ait pour conséquence qu'elle est nulle identiquement : notre ensemble pourrait, par exemple, être enfermé entre deux branches de courbes, issues du point O et ayant entre elles un contact d'ordre quelconque, même infini.

3. Nous voulons maintenant étendre la dernière proposition au cas des fonctions d'un nombre quelconque de variables.

Dans l'espace à k dimensions (de coordonnées $x_1, x_2, \ldots, x_k$) considérons le sous-espace $x_1 = 1$, $x_2 + x_3 + \ldots + x_k = 1$, et dans celui-ci un ensemble quelconque (e) de points qui ne puissent être zéros d'une fonction analytique non nulle et régulière autour d'un de leurs points d'accumulation. Sur chacun des plans qui projettent les points de (e) de la droite $x_2 = x_3 = \ldots = x_k = 0$ choisissons, selon la dernière proposition du numéro précédent, un ensemble de points ayant pour point limite $(0, 0, \ldots, 0)$ et qui ne puissent être les zéros d'une fonction non nulle de deux variables, régulière en ce point. *L'ensemble* (E) *de tous ces points est tel que toute fonction régulière en* $(0, 0, \ldots, 0)$ *et qui s'annule sur* (E) *est identiquement nulle.*

En effet, ladite fonction doit alors prendre la valeur 0 en tous les points de chacun des plans qui de $x_2 = x_3 = \ldots = x_k = 0$ projettent les points de (e); en particulier elle s'annule sur (e) et, par conséquent, elle prend la valeur 0 en tous les points du sous-espace $x_1 = 1$, $x_2 + x_3 + \ldots + x_k = 1$; de même, chaque sous-espace à $k - 2$ dimensions qui ne rencontre pas la droite $x_2 = \ldots = x_k = 0$ est rencontré par ces plans en un ensemble de points en correspondance projective avec l'ensemble (e) et par suite la fonction est encore nulle en tous ces points; elle est donc nulle partout.

4. On pourrait répéter, pour les ensembles qui satisfont aux conditions du numéro précédent, des remarques analogues à celles que nous avons faites au n° 2 pour les fonctions de deux variables.

([1]) Cette proposition est le cas particulier, pour $k = 2$, de celle que j'ai établie au n° 5 de la Note citée ([1]).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les noyaux additifs dans la théorie des équations intégrales de Fredholm.* Note [1] de M. **Antonio Monteiro**, présentée par M. Goursat.

1. Soit $K(M, P)$ un noyau de Fredholm défini dans un domaine V. Soit $K^{(n)}(M, P)$ son itéré d'ordre n. Posons

$$K(M, P) = H(M, P) + L(M, P).$$

Nous dirons que les deux noyaux H et L sont *additifs* sur V si l'on a

$$(1) \quad K^{(n)}(M, P) = H^{(n)}(M, P) + L^{(n)}(M, P) \qquad \text{(quel que soit l'entier positif } n\text{)}.$$

On sait que si deux noyaux sont *orthogonaux* (sur V), ils possèdent la propriété (1) et sont par suite additifs. Mais *la notion d'additivité est plus générale* comme le montre l'exemple suivant. Soit

$$\varphi_1(M), \quad \varphi_2(M), \quad \varphi_3(M), \quad \varphi_4(M),$$
$$\psi_1(M), \quad \psi_2(M), \quad \psi_3(M), \quad \psi_4(M)$$

un système de fonctions biorthogonales et normales. Il est facile de vérifier que les deux noyaux

$$H(M, P) = \varphi_2(M)\psi_1(P) + \varphi_3(M)\psi_2(P) + \varphi_4(M)\psi_3(P),$$
$$L(M, P) = \varphi_2(M)\psi_1(P) - \varphi_3(M)\psi_2(P) + \varphi_4(M)\psi_3(P)$$

sont additifs et qu'ils ne sont pas orthogonaux. Nous montrons ci-dessous qu'un grand nombre de propriétés des noyaux orthogonaux [2] s'étendent aux noyaux additifs.

I. *Pour que deux noyaux* H *et* L *soient additifs, il faut et il suffit qu'ils vérifient les deux conditions*

$$(\text{I}) \qquad \int_V H(M, Q)\,L(Q, P)\,dQ + \int_V L(M, Q)\,H(Q, P)\,dQ = 0,$$

$$(\text{II}) \qquad \int\!\!\int_V H(M, Q)\,L(Q, R)\,H(R, P)\,dQ\,dR + \int\!\!\int_V L(M, Q)\,H(Q, R)\,L(R, P)\,dQ\,dR = 0.$$

---

[1] Séance du 7 mai 1934.

[2] E. Goursat, *Comptes rendus*, 145, 1907, p. 752; B. Heywood, *ibid.*, p. 908.

II. *Si* H *et* L *sont deux noyaux additifs, tous les itérés* $H^{(i)}(M, P)$ *et* $L^{(j)}(M, P)$, *pour lesquels* $i + j \geq 4$, *sont orthogonaux.*

III. *Pour que la condition* (1) *soit vérifiée quel que soit n, il faut et il suffit qu'elle soit vérifiée pour* $n = 2$ *et* 3.

IV. *Pour que la résolvante de* $K = H + L$ *soit égale à la somme des résolvantes de* H *et de* L, *il faut et il suffit que* H *et* L *soient additifs* ([1]).

V. Si plusieurs noyaux sont additifs entre eux deux à deux, la résolvante de la somme est la somme des résolvantes.

VI. *Si* H *et* L *sont additifs, le déterminant caractéristique de* $H + L$ *est le produit des déterminants caractéristiques de* H *et de* L.

VII. Pour que le *déterminant caractéristique* du noyau $K = A + B$ soit le *produit des déterminants* caractéristiques de A et de B, *il faut et il suffit* que l'on ait, quel que soit n,

$$\int_V K^{(n)}(M, M)\, dM = \int_V A^{(n)}(M, M)\, dM + \int_V B^{(n)}(M, M)\, dM.$$

2. Posons en général pour simplifier l'exposition

$$K_1 K_2 \ldots K_n = \int_V \ldots \int_V K_1(M, Q_1)\, K_2(Q_1, Q_2) \ldots K_n(Q_{n-1}, P)\, dQ_1\, dQ_2 \ldots dQ_n;$$

nous dirons que l'expression précédente est le produit symbolique de $K_1, K_2, \ldots, K_n$.

VIII. *Si* H *et* L *sont deux noyaux additifs, les produits symboliques* HL, LH, HLH, LHL *ne changent pas, si l'on remplace les noyaux* H *et* L *par leurs résolvantes respectives calculées pour la même valeur du paramètre* λ; par exemple :

$$R(H, \lambda)\, R(L, \lambda) = HL; \quad R(L, \lambda)\, R(H, \lambda) = LH.$$

Corollaire. — Si deux noyaux H et L sont additifs, leurs résolvantes respectives, calculées pour la même valeur du paramètre λ, sont aussi additives quel que soit λ. Donc : étant donné deux noyaux additifs, on peut en déduire une infinité d'autres.

([1]) Posons

$$R(K, \lambda) = R[K(M, P); \lambda] = \sum_{n=1}^{+\infty} \lambda^{n-1} K^{(n)}(M, P).$$

Nous supposons que cette fonction est holomorphe en λ au voisinage de l'origine.

3. Applications à l'équation intégrale de Fredholm :

IX. *Toute solution de l'équation homogène*

$$X(M)=\lambda\int_V [H(M, Q)+L(M, Q)] X(Q)\,dQ,$$

où H *et* L *sont deux noyaux additifs, est une solution d'une et d'une seule des équations*

$$X(M)=\lambda\int_V H(M, Q)\,X(Q)\,dQ, \qquad X(M)=\lambda\int_V L(M, Q)\,X(Q)\,dQ$$

et, réciproquement : toute solution d'une des deux dernières équations est une solution de la première.

X. *Si* H *et* L *sont deux noyaux continus et si* X_1 *et* X_2 *sont les solutions des équations*

$$X_1(M)=f(M)+\lambda\int_V H(M, Q)\,X_1(Q)\,dQ,$$

$$X_2(M)=f(M)+\lambda\int_V L(M, Q)\,X_2(Q)\,dQ,$$

pour que $Y(M)=X_1(M)+X_2(M)-f(M)$ *soit la solution de l'équation*

$$Y(M)=f(M)+\lambda\int_V [H(M, Q)+L(M, Q)]\,Y(Q)\,dQ,$$

il faut et il suffit que H *et* L *soient additifs.*

THÉORIE DES GROUPES. — *Une propriété caractéristique des groupes de substitutions linéaires finis.* Note (1) de M. **André Weil**, présentée par M. Elie Cartan.

Si à tout élément S d'un groupe l'on a fait correspondre une matrice $\mathfrak{M}_S$ à r lignes et r colonnes, de déterminant non nul, de telle sorte que

$$\mathfrak{M}_{S.T}=\mathfrak{M}_S.\mathfrak{M}_T,$$

l'on dit, comme on sait, que l'on a défini une représentation $\mathcal{O}$ de degré r

(1) Séance du 7 mai 1934.

du groupe. Soient $\mathcal{D}$, $\mathcal{D}'$ deux représentations de degrés r, r' : si l'on fait subir à une série de variables $x_1, x_2, \ldots, x_r$ la substitution $\mathfrak{M}_S$ de $\mathcal{D}$, à une autre série $y_1, y_2, \ldots, y_{r'}$ la substitution $\mathfrak{M}'_S$ de $\mathcal{D}'$, les produits x_i, y_j subiront une transformation $\mathfrak{M}_S \times \mathfrak{M}'_S$ (produit kroneckérien de $\mathfrak{M}_S$ et $\mathfrak{M}'_S$), et les matrices $\mathfrak{M}_S \times \mathfrak{M}'_S$ constituent une représentation $\mathcal{D} \times \mathcal{D}'$ de degré $r.r'$ du groupe, qui est dite le *produit* de $\mathcal{D}$ et $\mathcal{D}'$. D'autre part, les matrices

$$\begin{Vmatrix} \mathfrak{M}_S & 0 \\ 0 & \mathfrak{M}'_S \end{Vmatrix}$$

constituent une représentation $\mathcal{D} + \mathcal{D}'$ de degré $r + r'$, la *somme* de $\mathcal{D}$ et $\mathcal{D}'$. Enfin, $\mathcal{D}$ et $\mathcal{D}'$ sont dites *équivalentes*, et l'on écrit $\mathcal{D} \sim \mathcal{D}'$, si $r = r'$ et s'il existe une matrice C telle que $\mathfrak{M}_S = C.\mathfrak{M}'_S.C^{-1}$ quel que soit S. Si, comme d'habitude, $\chi(S) = Sp(\mathfrak{M}_S)$ désigne la trace de $\mathfrak{M}_S$ ou *caractère* de $\mathcal{D}$, le caractère de $\mathcal{D} \times \mathcal{D}'$ sera $\chi(S).\chi'(S)$, celui de $\mathcal{D} + \mathcal{D}'$ sera $\chi(S) + \chi'(S)$; enfin, si $\mathcal{D} \sim \mathcal{D}'$, $\chi(S) = \chi'(S)$.

Si alors on ne distingue pas entre représentations équivalentes, les représentations d'un groupe forment une algèbre sur l'anneau des entiers rationnels. En particulier, si le groupe est fini, on démontre que toutes les représentations sont des combinaisons linéaires, à coefficients entiers, d'un nombre fini d'entre elles : d'où il suit que toute représentation $\mathcal{D}$ satisfait à une équation $\mathcal{D}^m + a_1 \mathcal{D}^{m-1} + \ldots + a_m.1 \sim 0$ à coefficients entiers rationnels. Cette équation signifie que, si l'on fait passer dans le second membre tous les termes à coefficient négatif, les deux membres sont des représentations équivalentes : il faut entendre naturellement que chaque membre est alors *somme* (au sens défini plus haut) de termes $\mathcal{D}^k$, $\mathcal{D}^k$ désignant le *produit* de k facteurs $\mathcal{D} \times \mathcal{D} \times \ldots \times \mathcal{D}$; 1 est la représentation identique ($r = 1$, $\mathfrak{M}_S = 1$). D'ailleurs on peut supposer que les matrices $\mathfrak{M}_S$ sont *unitaires-orthogonales* (nous dirons simplement *orthogonales*), c'est-à-dire que les substitutions linéaires définies par ces matrices conservent la forme hermitienne $x_1\bar{x}_1 + x_2\bar{x}_2 + \ldots + x_r\bar{x}_r$: car on démontre que toute représentation d'un groupe fini est équivalente à une telle représentation.

Mais considérons un instant le groupe de toutes les substitutions linéaires orthogonales à r variables : les matrices $\mathfrak{M}$ qui en sont les éléments en constituent une représentation $\mathcal{D}_0$, la plus simple de toutes; si $f(x)$ est un polynome à coefficients positifs, $f(\mathcal{D}_0)$, au sens défini tout à l'heure, en est une autre, de degré $f(r)$. Soit $f < \mathfrak{M} >$ la matrice, à $f(r)$ lignes et $f(r)$ colonnes, que $f(\mathcal{D}_0)$ fait correspondre à l'élément $\mathfrak{M}$ du groupe

orthogonal (¹). On aura

(1) $$f<\mathfrak{M}\mathfrak{M}'>=f<\mathfrak{M}>.f<\mathfrak{M}'>,$$

cette égalité exprimant que $f(\mathcal{O}_0)$ est une représentation. De plus, le caractère de $f(\mathcal{O}_0)$ sera $\mathrm{Sp}f<\mathfrak{M}>=f(\mathrm{Sp}\,\mathfrak{M})$.

Cela posé, nous allons d'abord retrouver le résultat indiqué plus haut. Soit $\mathcal{O}$ une représentation d'un groupe fini, qui fasse correspondre à l'élément S la matrice (orthogonale) $\mathfrak{M}_S$; les traces $\mathrm{Sp}(\mathfrak{M}_S)=\chi(S)$ sont des nombres algébriques, à savoir des sommes de racines de l'unité. Soit $F(x)=0$ l'équation à coefficients entiers de plus bas degré qui ait pour racines tous les $\chi(S)$; et soit $F(x)=f(x)-g(x)$, f et g étant des polynomes à coefficients entiers positifs. Alors, les représentations $f(\mathcal{O})$, $g(\mathcal{O})$ du groupe, constituées par les matrices $f<M_S>$, $g<\mathfrak{M}_S>$, auront même caractère $f[\chi(S)]=g[\chi(S)]$, *et l'on sait que dans ce cas elles sont équivalentes :*

(2) $$f<\mathfrak{M}_S>=C.g<\mathfrak{M}_S>.C^{-1},$$

ce qui signifie précisément que $\mathcal{O}$ satisfait à l'équation $F(\mathcal{O})\sim 0$.

Tout cela est bien connu. Mais je me propose de démontrer que réciproquement, *si un groupe possède une représentation $\mathcal{O}$ de degré r par des matrices orthogonales, qui satisfasse à une équation algébrique* $F(\mathcal{O})\sim 0$, *$\mathcal{O}$ ne se compose que d'un nombre fini de matrices distinctes :* si donc la représentation est isomorphe, *le groupe est fini*. Par hypothèse, en effet, on aura une équation (2), C étant une matrice fixe. Il nous suffit donc de démontrer que l'équation

(3) $$f<\mathfrak{M}>=C.g<\mathfrak{M}>.C^{-1}$$

ne peut être satisfaite, C étant fixe, que par un nombre fini de matrices orthogonales $\mathfrak{M}$ de degré r.

Or, d'après (1), les matrices solutions de (3) forment un groupe; celui-ci se trouve défini par les équations (3), et par celles qui expriment que $\mathfrak{M}$ est orthogonale, équations toutes algébriques par rapport aux $2r^2$ paramètres réels dont dépend $\mathfrak{M}$; la variété du groupe se compose donc d'un nombre fini de variétés algébriques irréductibles; d'ailleurs le groupe est clos, en

---

(¹) Cette matrice n'a, bien entendu, rien de commun avec la matrice $f(\mathfrak{M})$ à r^2 éléments qui s'obtient à partir de $\mathfrak{M}$ en formant les sommes et les produits au sens de l'algèbre des matrices.

vertu de l'orthogonalité. S'il avait une composante connexe qui ne se réduisit pas à un point, il en aurait une aussi qui contiendrait la matrice unité : ce serait un groupe clos, dont les matrices $\mathfrak{M}$ constitueraient une représentation évidemment isomorphe. Mais le caractère $\chi(\mathfrak{M}) = \mathrm{Sp}(\mathfrak{M})$ de cette représentation est racine de l'équation algébrique $f(\chi) - g(\chi) = 0$: il n'est donc susceptible que de valeurs discrètes, et reste constant sur toute composante connexe du groupe. Or l'on sait que sur un groupe clos, en vertu des relations d'orthogonalité qui lient les caractères, il n'y a d'autre représentation à caractère constant que celle qui consiste en la seule matrice unité. Le groupe ne peut donc se composer que de points discrets en nombre fini, et le théorème est démontré.

Remarques de M. Élie Cartan *au sujet de la Communication précédente.*

La Note de M. Weil, en dehors des considérations sur l'Algèbre des représentations linéaires d'un groupe abstrait, contient le résultat remarquable qu'un groupe unitaire dont l'ensemble des traces est fini est lui-même fini. On peut donner de ce théorème une démonstration directe qui s'applique sans modification au théorème plus général suivant :

Si dans l'ensemble des valeurs distinctes que prennent les traces des substitutions d'un groupe linéaire unitaire G *à r variables, la trace r de la substitution identique est isolée, le groupe est fini.*

En effet soit $\overline{G}$ le groupe de fermeture de G, formé des opérations de G et de leurs éléments d'accumulation, et soit $\overline{g}$ la partie connexe de $\overline{G}$ contenant la substitution identique. $\overline{G}$ est un groupe clos (¹) formé d'un nombre fini de familles connexes. L'ensemble $\overline{E}$ des traces de $\overline{G}$ est l'ensemble de fermeture de l'ensemble E des traces de G; la trace r est donc un élément isolé de $\overline{E}$; par suite les substitutions de $\overline{g}$ ont la trace constante r, ce qui n'est possible, $\overline{g}$ étant un groupe clos, que si $\overline{g}$ se réduit à l'opération identique : $\overline{G}$, et par suite G est donc fini.

Il ne suffit pas pour la validité du théorème que l'ensemble E contienne

(¹) E. Cartan, *La théorie des groupes finis et continus et l'*Analysis situs (*Mém. Sc. math.*, fasc. 42, 1930, nº 27, p. 24).

un élément isolé, comme le montre l'exemple du groupe infini

$$x' = e^{i\theta} x, \qquad y' = \pm e^{i\theta} y.$$

dont les traces sont $2e^{i\theta}$ et o.

Néanmoins *le théorème reste vrai si le groupe* G *est irréductible et si l'ensemble de ses traces contient un élément isolé non nul.* En effet si G était infini, $\bar{g}$ n'admettrait aucun invariant linéaire, sinon $\overline{\mathrm{G}}$ transformerait linéairement entre eux ces invariants linéaires par un groupe fini et $\overline{\mathrm{G}}$, étant irréductible, se réduirait à ce groupe fini. Soit alors a la trace isolée, qui est la trace commune de toutes les substitutions d'une partie connexe de $\overline{\mathrm{G}}$. Soient a_{ij} les coefficients d'une de ces substitutions, m_{ij} ceux d'une substitution variable de $\bar{g}$, on aura

$$\sum_{i,j} a_{ji}\, m_{ij} = a;$$

or cette relation n'est possible que si a est nul, parce que la valeur moyenne de chaque coefficient m_{ij} dans la variété de $\bar{g}$ est nulle. Il y a donc contradiction.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les fonctions entières et méromorphes de deux variables complexes.* Note [1] de M. **Stefan Bergmann**, transmise par M. Élie Cartan.

Soit $f(z_1, z_2)$ une fonction méromorphe dans un domaine $\mathfrak{B}$. Nous désignons comme *variété-zéro de f par rapport à* $\mathfrak{B}$ la partie $\mathfrak{U}^2$ [2], située dans $\mathfrak{B}$ d'une variété analytique $\psi(z_1, z_2) = 0$ sur laquelle f s'annule, au plus à l'exception d'un ensemble dénombrable de points, où f possède des singularités non essentielles de deuxième espèce. Lorsque ψ est régulier dans $\mathfrak{B}$, et f/ψ est régulier en chaque point de $\mathfrak{U}^2$, sauf sur l'ensemble indiqué, on dit que ψ est une *fonction-zéro de f dans* $\mathfrak{B}$ [3].

---

(1) Séance du 7 mai 1934.

(2) $\mathfrak{U}^2$ n'est pas nécessairement connexe. L'indice supérieur p ($p \leq 4$) désigne le nombre de dimension de la variété considérée.

(3) Les notions de variété-zéro et de fonction-zéro pour une fonction régulière ont été introduites dans le travail : *a*, *Proc. de kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 35, 1932, p. 1188. Voir à ce sujet aussi : *b*, *Math. Ann.*, **109**, 1934, p. 324, et *c*, H. Behnke et P. Thullen, *Math. Ann.*, **109**, 1934, p. 313.

Les deux problèmes, qui se posent tout d'abord sont :

I. Étant donné une suite de fonctions n_s, $s = 1, 2, \ldots$, régulières dans $\mathfrak{B}$. existe-t-il une fonction régulière dans $\mathfrak{B}$ possédant les n_s et seulement les n_s ([1]) comme fonctions-zéros et appartenant à une classe bien déterminée (par exemple par sa croissance lorsqu'on s'approche de la frontière) ?

II. Étant donné une fonction f méromorphe dans $\mathfrak{B}$, qu'est-ce qu'on peut dire sur ses fonctions-zéros et variétés-zéros ?

I. 1. Soient $\mathfrak{B}$ un domaine univalent situé tout entier à distance finie et $\mathfrak{B}_m$ une suite de domaines croissants, qui tendent vers $\mathfrak{B}$. A chaque fonction n régulière dans $\mathfrak{B}$ correspond une fonction $\nu^{\mathfrak{G}}$ [*fonction normée par rapport à* $\mathfrak{G}$ ([2])] régulière dans $\mathfrak{G}$, $\mathfrak{G} \subset \mathfrak{B}$, qui diffère de n seulement par un facteur régulier et ne s'annulant pas dans $\mathfrak{G}$. $\nu^{\mathfrak{G}}$ possède les propriétés suivantes : 1° on a $\int_{\mathfrak{G}} \log|\nu^{\mathfrak{G}}|.\mathrm{H}\,d\omega = 0$, pour chaque H biharmonique, régulier dans $\mathfrak{B}$; 2° le produit des fonctions normées est aussi normé ; 3° si $\nu^{\mathfrak{G}}$ est la fonction normée de n, on a $\int_{\mathfrak{G}} (\log|\nu^{\mathfrak{G}}|)^2\,d\omega \leq \int_{\mathfrak{G}} (\log|n|)^2\,d\omega$.

Théorème. — *Pour qu'il existe une fonction f avec $\int_{\mathfrak{B}} (\log|f|)^2\,d\omega$ fini, possédant les n_s ($s = 1, 2, \ldots$), et seulement les n_s comme fonctions-zéros il est nécessaire que* $\lim_{m \to \infty} \int_{\mathfrak{B}_m} \left(\sum_{s=1} \log|\nu_s^{\mathfrak{B}_m}|\right)^2 d\omega < \infty$, *et il suffit que*

$$\lim_{m \to \infty} \int_{\mathfrak{B}_m} \left(\sum_{s=1} \log|\nu_s^{\mathfrak{B}}|\right)^2 d\omega < \infty.$$

$\nu_s^{\mathfrak{B}_m}$ désigne la fonction normée de n_s par rapport à $\mathfrak{B}_m$, *$\nu_s^{\mathfrak{B}}$ par rapport à* $\mathfrak{B}$.

A chaque k [voir ([2])] correspond une classe de fonctions, et nous pouvons (voir *Journal de Crelle*, **169**, 1933, p. 1-42) donner des bornes supérieures de la croissance des fonctions appartenant à chaque classe, lorsqu'on s'approche de la frontière.

2. Considérons le cas, où $\mathfrak{B}$ est l'espace $\mathfrak{R} : |z_k| < \infty$ ($k = 1, 2$). Soient h_s ($s = 1, 2, \ldots$) des fonctions entières, $\mathfrak{C}_s : |z_k| < r_{ks}$ le bicylindre le plus grand, dans lequel $\log h_s = \Sigma a_{mn}^s z_1^m z_2^n$ reste encore régulier, $\mathfrak{F}_s^2 : |z_k| = r_{ks}$ sa variété maximum et $\mathrm{A}_s = \int\int_{\mathfrak{F}_s^2} |\log h_s(r_{1s}e^{i\varphi_1}, r_{2s}e^{i\varphi_2})|\, d\varphi_1\, d\varphi_2$.

([1]) Nous entendons naturellement que, ici et dans la suite, les produits de n_s sont aussi des fonctions-zéros.

([2]) La définition d'une fonction normée, donnée dans b (p. 334), diffère un peu de celle employée ici. $d\omega$ signifie $dx_1\,dy_1\,dx_2\,dy_2/\mathrm{K}^k$, où K est la fonction noyau de $\mathfrak{B}$.

THÉORÈME. — *Si* $\lim r_{ks} = \infty$, *et si les séries* $\sum_{s=1}^{\infty} A_s / r_{ks}^{p+1}$ *convergent, le produit* $\prod_{s=1}^{\infty} (h_s e^{b_s})$, $b_s = \Sigma a_{mn}^{(s} z_1^m z_2^n$ [1] *représente une fonction entière possédant les* h_s *et seulement les* h_s *comme fonctions-zéros dans* $\mathfrak{R}$.

II. Pour développer dans le cas de deux variables une théorie analogue à celle due à MM. Nevanlinna, Valiron et autres pour les fonctions méromorphes d'une variable, concernant les extensions des théorèmes de Hadamard et Picard-Borel, il est utile de considérer des domaines, qui possèdent comme des domaines d'approximation (au sens indiqué dans I-1) ceux avec surface maximum et d'utiliser à la place des fonctions biharmoniques *une classe plus large de fonctions* : la généralisation de quelques théorèmes importants de la théorie d'une variable étant impossible pour un domaine quelconque, on considère les domaines spéciaux, à savoir ceux avec surface maximum, pour lesquels cette surface (à deux dimensions) joue le même rôle que la courbe frontière dans le cas d'une variable (voir *b*, § 1 et § 3).

Dans le cas où les domaines d'approximation sont des bicylindres, les fonctions *doublement harmoniques* (en abrégé d.-h.), c'est-à-dire fonctions réelles H, satisfaisant à $\partial^2 H / \partial x_k^2 + \partial^2 H / \partial y_k^2 = 0$, $k = 1, 2$ forment une telle classe plus large. On désigne comme fonction de Green d.-h. appartenant à n (n régulier dans $\mathfrak{E}$: $|z_k| < r_k$ et ne s'annulant pas sur $\mathfrak{F}^2$: $|z_k| = r_k$) une fonction réelle $\Gamma(z_1, z_2; n)$ telle que : 1° $\Gamma(z_1, z_2; n) + \log|n(z_1, z_2)|$ soit régulier d.-h. dans $\mathfrak{E}$; 2° $\Gamma(z_1, z_2; n)$ s'annule sur $\mathfrak{F}^2$.

THÉORÈME. — *Soient* p_s $(s = 1, 2, 3, \ldots, l)$ *les fonctions pôles et* n_s $(s = 1, 2, 3, \ldots, q)$ *les fonctions-zéros de* f $[f(0, 0) \neq 0, \neq \infty]$ *méromorphe dans* $\mathfrak{E}$. *On a alors dans* $\mathfrak{E}$

$$\log|f(z_1, z_2)| \leq \max_{\text{sur } \mathfrak{F}^2} [\log|f(z_1, z_2)|] + \sum_{s=1}^{l} \Gamma(z_1, z_2; p_s) - \sum_{s=1}^{q^*} \Gamma(z_1, z_2; n_s), \quad q^* \leq q;$$

$$\log|f(\rho_1 e^{i\vartheta_1}, \rho_2 e^{i\vartheta_2})| = \sum_{s=1}^{l} \Gamma(z_1, z_2; p_s) - \sum_{s=1}^{q} \Gamma(z_1, z_2; n_s)$$

$$+ \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \log|f(r_1 e^{i\varphi_1}, r_2 e^{i\varphi_2})| \prod_{k=1}^{2} P(r_k, \rho_k; \varphi_k - \vartheta_k)\, d\varphi_1\, d\varphi_2;$$

$$P(r, \rho, t) = (r^2 - \rho^2)/(r^2 + \rho^2 - 2r\rho\cos t).$$

---

(1) Σ désigne ici la sommation faite lorsque (m, n) prennent les valeurs $(0, 0)$, $(1, 0)$, $(0, 1)$, ...; $(p, 0)$, $(p-1, 1)$, ..., $(0, p)$.

CINÉMATIQUE. — *Sur les rotations isoconiques.*
Note de Mlle M. **Renata Fabbri**, présentée par M. Henri Villat.

1. On peut classiquement réaliser (dans un intervalle de temps donné) tout mouvement de rotation d'un solide autour d'un point fixe O, en faisant rouler sans glissement un certain cône C de sommet O, lieu des axes instantanés dans le corps sur un autre cône Γ de même sommet, lieu des axes instantanés dans l'espace.

Un cas particulier qui me paraît digne d'attention est celui où les deux cônes indéfinis C et Γ sont égaux. D'une manière précise, soient C_1 le demi-cône lieu dans le corps des demi-droites portant à chaque instant les vitesses angulaires $\vec{\omega}$, et Γ'_1 le demi-cône *symétrique*, dans l'espace, du cône Γ_1 $\left(\Gamma'_1\right.$ est le lieu des demi-droites portant $\left.-\vec{\omega}\right)$.

J'appellerai *isoconiques* les rotations pour lesquelles il y a *égalité directe* (c'est-à-dire qu'il s'agit de deux figures superposables) entre C_1 et Γ'_1.

Soient Oz une droite (orientée) quelconque du solide, issue de O, et $O\zeta$ a demi-droite homologue dans la correspondance des deux figures directement égales C_1 et Γ'_1. Évidemment les composantes r et ρ de $\vec{\omega}$ suivant Oz et $O\zeta$ seront à tout instant égales et opposées.

Je me propose de montrer que l'égalité

$$r+\rho=0 \tag{1}$$

(pour toute valeur de t) est *non seulement nécessaire, mais aussi suffisante pour que la rotation soit isoconique.*

La démonstration est très simple, comme on va voir.

Qu'il me soit permis de faire remarquer avant même de l'aborder : 1° que si l'on envisage une sphère quelconque de centre O invariablement liée au solide, celle-ci glisse sur une sphère fixe et les intersections de C et Γ'_1 avec la surface sphérique commune aux deux sphères nous donnent deux roulettes égales. Les distances sphériques du centre instantané $\mathfrak{J}$ des points $\mathfrak{Z}$ et Z où les droites Oz et $O\zeta$ percent la surface sphérique seront égales d'après (1). D'où ce corollaire, que cette seule condition suffit pour l'égalité des roulettes sphériques.

2° On serait tenté de croire qu'une propriété analogue subsiste pour le plan, c'est-à-dire que les deux roulettes sont égales si à tout instant le

centre instantané $\mathcal{I}$ est à la même distance d'un point fixe et d'un point lié à la figure mobile. Mais *il n'en est rien*. Dans ce cas (à cause de la structure différente du groupe des mouvements) l'égalité des roulettes exige *deux* conditions (tandis que pour la sphère une seule suffit). On pourrait se rendre compte de ce qui arrive dans le plan, par des considérations géométriques directes, tout à fait élémentaires.

2. Pour démontrer le théorème énoncé, partons de l'hypothèse que l'équation (1) soit satisfaite à tout instant.

Associons à l'axe Oz deux autres axes Ox et Oy, invariablement liés au solide, formant un trièdre orthogonal, et soit de même $O\xi\eta\zeta$ un trièdre de l'espace dont une arête soit $O\zeta$. Soient θ, f, φ les angles bien connus de Euler-Kirchhoff (voir par exemple Kirchhoff, *Mechanik*, 5[e] Leçon), dotés de la propriété que l'échange des deux angles f et φ équivaut à intervertir le rôle des deux trièdres et, par conséquent, à échanger $\vec{\omega}$ avec $-\vec{\omega}$, et, en particulier, les trois composantes p, q, r de $\vec{\omega}$ suivant $Oxyz$, avec les trois composantes $-\pi$, $-\chi$, $-\rho$ de $-\vec{\omega}$ suivant $O\xi\eta\zeta$.

On a les identités

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1}=\operatorname{tang} f;\qquad \frac{\beta_3}{\alpha_3}=\operatorname{tang}\varphi, \tag{2}$$

en désignant, comme d'habitude, par $\gamma_1=\sin\theta\cos f$, $\gamma_2=\sin\theta\sin f$, $\gamma_3=\cos\theta$ les cosinus directeurs de $O\zeta$ par rapport à $Oxyz$, et par $\alpha_3=\sin\theta\cos\varphi$, $\beta_3=\sin\theta\sin\varphi$, $\gamma_3=\cos\theta$ les cosinus directeurs de Oz par rapport à $O\xi\eta\zeta$.

En dérivant les (2) par rapport au temps et en tenant compte des formules de Poisson

$$\dot\gamma_1=\gamma_2 r-\gamma_3 q,\qquad \dot\gamma_2=\gamma_3 p-\gamma_1 r;\qquad \dot\alpha_3=\chi\gamma_3-\rho\beta_3,\qquad \dot\beta_3=-(\pi\gamma_3-\rho\alpha_3),$$

il s'ensuit

$$\dot f=\frac{-r+\rho\gamma_3}{1-\gamma_3^2},\qquad \dot\varphi=\frac{\rho-r\gamma_3}{1-\gamma_3^2}.$$

Il est maintenant évident que si $r=-\rho$, on a $\dot\varphi=\dot f$, ce qui entraîne $\varphi=f$, pourvu qu'on prenne soin d'orienter d'une manière convenable le couple $O\xi\eta$ autour de $O\zeta$. Les cônes indéfinis C et Γ sont par conséquent égaux, et d'une manière précise les deux demi-cônes portant la rotation $\vec{\omega}$ dans le corps et dans l'espace sont *symétriques*.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la présence des raies interdites de* Ne V *dans le spectre des nébuleuses*. Note [1] de MM. **P. Swings** et **B. Edlén**, présentée par M. Ch. Fabry.

Boyce, Menzel et Payne [2] ont montré que les trois raies λλ 3967,6, 3868,8 et 3342 Å des nébuleuses et novæ sont dues aux transitions interdites $^3P_1 - {}^1D_2$, $^3P_2 - {}^1D_2$ et $^1D_2 - {}^1S_0$ de l'atome Ne III dans la configuration $2s^2 2p^4$; les arguments en faveur de cette identification la rendent presque certaine. Les mêmes auteurs ont suggéré que la raie λ 4726 Å observée dans *N. G. C.* 7027, dans *Nova Pictoris* et dans *Nova Persei* pourrait être la transition « aurorale » interdite $^2D^0 - {}^2P^0$ de Ne IV. Cette identification est plus discutable; la transition devrait en effet avoir une structure double observable.

Un résultat nouveau et intéressant peut être obtenu en partant de Ne V. On peut estimer, en partant de la loi des doublets irréguliers, la position des deux raies nébulaires $^3P_2 - {}^1D_2$ et $^3P_1 - {}^1D_2$; on trouve

$$^3P_2 - {}^1D_2 : \lambda = 3423,2 \pm 5 \text{ Å}, \qquad {}^3P_1 - {}^1D_2 : \lambda = 3343,5 \pm 5 \text{ Å}.$$

Quant à l'écartement $\Delta\nu$ de ces deux raies (différence $^3P_1 - {}^3P_2$), on peut en faire une estimation assez précise par la loi des doublets réguliers, comme l'illustre le tableau suivant [3] :

	$\Delta\nu(^3P_1 - {}^3P_2)$.	$\sqrt[4]{\Delta\nu}$.	Différences.
C I	27,5 cm⁻¹	2,290	
			0,721
N II	82,2	3,011	
			0,718
O III	193,4	3,729	
			0,706
F IV	387 (±2)	4,435	
			0,702
Ne V	(696±5)	(5,137)	
			0,702
Na VI	1162±5	5,839	

Effectivement, on observe dans certaines nébuleuses [4] les deux raies

---

(1) Séance du 30 avril 1934.

(2) *Proc. Nat. Acad. of Sciences*, **19**, 1933, p. 581.

(3) Les nombres entre parenthèses sont des valeurs « estimées », les autres des nombres observés.

(4) W. H. Wright, *loc. cit.*

λ 3346 et 3426,2; le $\Delta\nu$ observé est 699 cm^{-1}, alors que le $\Delta\nu$ théorique est 696 ± 5 cm^{-1}. D'ailleurs le rapport des intensités théoriques de ces deux raies est, d'après E. U. Condon (¹),

$$\frac{I(3346)}{I(3426)} = \frac{1}{3}.$$

Dans les nébuleuses où ces deux raies ont été observées, les « estimations » suivantes d'intensités ont été faites par W. H. Wright :

I (3346)	2	5	8	11
I (3426)	6	50	20	35

L'accord des intensités est donc également parfait.

Les deux raies ont aussi été observées par H. H. Plaskett dans le spectre de Z. Andromedæ (²) et 3426 l'a été par Wright (³) dans le spectre de Nova Ophiuchi (en 1920).

I. S. Bowen (⁴) avait suggéré l'identification probable des deux raies nébulaires avec les transitions permises $3m^2P - 3n^2D$ de O IV et $3^3S - 3^3P$ de N IV. L'examen des tableaux récents (⁵) de raies de O IV et N IV montre aisément que cette tentative d'identification n'est pas permise; il semble bien aussi qu'aucune autre transition permise des éléments légers ne puisse rendre compte des deux raies nébulaires; d'ailleurs, Eddington a montré (⁶) que, dans les nébuleuses, les raies « interdites » doivent être fortes en comparaison des raies ordinaires.

Les deux raies 3426,2 et 3346 ne s'observent que dans les nébuleuses où l'excitation est la plus intense, comme l'a indiqué I. S. Bowen (⁷); celui-ci a déjà signalé aussi que, de toutes les raies nébulaires, ce sont celles-ci qui manifestent le plus fortement une augmentation d'intensité lorsque l'excitation augmente. Ceci est d'ailleurs conforme avec le fait d'observation suivant : lorsqu'on photographie au prisme-objectif une nébuleuse dont le spectre présente des raies 3426 et 3346, les diamètres des images monochromatiques de longueurs d'onde 3426 et 3346 sont plus petits que ceux

(¹) *Ap. J.*, 79, 1934, p. 232.
(²) *Domin. Astroph. Observ. Public.*, 4, 1928, p. 131.
(³) *Publ. Lick Observ.*, 1re série, 14, 1920, p. 24.
(⁴) *Ap. J.*, 67, 1928, p. 1.
(⁵) B. Edlén, *Nova Acta R. Soc. Sc. Upsaliensis*, 4e série, 9, n° 6, 1934, p. 1-153.
(⁶) *Monthly Notices of the R. A. S.*, 88, 1927, p. 134.
(⁷) Bowen, *loc. cit.*

des autres images. Ceci indique que ces raies sont émises dans la portion centrale de la nébuleuse, c'est-à-dire là où la température, et, par conséquent, l'ionisation est la plus élevée.

Il semble bien que les raies d'émission de Ne V correspondent à la plus forte ionisation observée jusqu'ici dans les nébuleuses. On a cependant déjà observé des ionisations analogues dans le cas des étoiles de Wolf-Rayet; B. Edlén ([1]) a, notamment, montré que certains spectres de Wolf-Rayet présentent des raies d'émission de N V et O VI. Pour N et O, les potentiels d'ionisation successifs sont (en volts) :

N I : 14,46; N II : 29,44; N III : 47,20; N IV : 77,04; N V : 97,40;

O I : 13,55; O II : 34,94; O III : 54,62; O IV : 77,03; O V : 113,30; O VI : 137,42.

Pour le néon, les potentiels d'ionisation successifs sont :

Ne I : 21,47; Ne II : 40,9; Ne III : 63,2; Ne IV : (96,6); Ne V : (125,7).

Les valeurs correspondant à Ne IV et Ne V résultent d'extrapolations; l'approximation est probablement de l'ordre de 1 volt.

Il semble bien que pour obtenir l'émission de Ne V, la température minimum doive être de l'ordre de 100000° ([2]).

MÉCANIQUE. — *Sur une nouvelle définition des forces d'asservissement.* Note de M. **R. Mazet**, présentée par M. Henri Villat.

La notion de *liaison d'asservissement* a été introduite par M. Beghin ([1]). Rappelons sa définition dans le cas d'un système à deux paramètres p et q comportant une liaison de cette sorte $p = \varphi(q)$. On entend par là que les forces directement appliquées se répartissent en deux groupes :

1° l'ensemble habituel des *forces données* ΣF, suffisamment définies en fonction de p, q, p', q', t par la somme de leurs travaux virtuels pour dp, dq arbitraires

$$d\mathcal{T}(\Sigma F) = P(p, q, p', q', t)\, dp + Q(p, q, p', q', t)\, dq;$$

2° un ensemble de forces $\Sigma F'$ appelées *forces d'asservissement*, inconnues, mais dont on sait deux choses :

([1]) *Zeits. für Astrophysik*, 7, 1933, p. 378.

([2]) C. H. Payne, *Zeits. für Astrophysik*, 7, 1933, p. 1.

([3]) P. Appell, *Mécanique*, 2, p. 395-410 (Gauthier-Villars, 1931).

a. qu'elles sont à chaque instant *exactement dosées* pour réaliser entre les paramètres p et q du mouvement la relation $p=\varphi(q)$ [relation (1)];

b. que la somme de leurs travaux virtuels est nulle pour les déplacements d'un groupe connu : $\alpha\, dp+\beta\, dq=0$, soit pour $dp=0$; elle est alors de la forme

$$d\mathcal{T}(\Sigma F')=R(p, q, p', q', t)\,dp,$$

mais on ne connaît pas R, *qui dépend évidemment de* P *et de* Q.

Si une fonction R répond à la question, toute fonction qui se réduit à R, lorsqu'on tient compte de (1), y répond également, en particulier

$$R+\rho[p-\varphi(q)],$$

ρ étant une fonction arbitraire (finie) de p, q, p', q', t.

Nous allons montrer que l'on peut réaliser la liaison d'asservissement d'une manière toute différente, au moyen de forces $\Sigma F'$ *bien définies à l'avance au même titre que les forces* ΣF *et indépendantes de celles-ci*. Cette réalisation ne sera, à vrai dire, qu'*approchée*, mais *d'aussi près qu'on le voudra*.

Soit (M) le mouvement que prend le système à partir des valeurs q_0, q'_0, quand les forces $\Sigma F'$ sont exactement dosées pour réaliser, à chaque instant, la relation (1). Remplaçons l'expression R ainsi définie par

$$R+\rho[p-\varphi(q)]+\psi,$$

ρ et ψ étant des fonctions provisoirement arbitraires de p, q, p', q', t. Le mouvement du système, à partir de conditions initiales quelconques, est défini par les équations de Lagrange relatives aux paramètres *indépendants* p et q. En posant $p=\varphi(q)+\varepsilon$ et supposant, pour simplifier, les liaisons ordinaires holonomes et indépendantes du temps, on obtient, pour déterminer q et ε, un système différentiel de la forme :

$$aq''+b\varepsilon''+l\,q'^2+m\,q'\varepsilon'+n\varepsilon'^2=P+R+\rho\varepsilon+\psi, \tag{2}$$
$$\alpha q''+\beta e''+\lambda q'^2+\mu\, q'\varepsilon'+\nu\,\varepsilon'^2=Q, \tag{3}$$

$a, b, \ldots, n, \alpha, \beta, \ldots, \nu$ étant des fonctions connues de q, ε et P, Q, R, ρ, ψ des fonctions connues de q, ε, q', ε', t.

Cherchons à quelles conditions le système (2), (3) définit, à partir des valeurs q_0, q'_0, $\varepsilon_0=0$, $\varepsilon'_0=0$, *un mouvement* (M') *infiniment voisin de* (M) *quant aux positions et aux vitesses* : (M) étant défini par $q=q_1(t;q_0,q'_0)$, il est aisé de voir, eu égard à la signification de R [qui rend, par hypothèse, (2) et (3) compatibles en q'' lorsqu'on y fait $\varepsilon\equiv\psi\equiv 0$], que, si ce mouve-

ment existe, les infiniment petits ε et $q - q_1 = \eta$ vérifient, en posant

$$\omega = \frac{\alpha m - a\mu}{\alpha b - a\beta}, \qquad \gamma = \frac{\alpha}{\alpha b - a\beta},$$

le système linéaire

$$(4) \qquad \varepsilon'' + \omega_1 q'_1 \varepsilon' = \gamma_1(\rho_1 \varepsilon + \psi_1),$$

$$(5) \qquad \alpha_1 \eta'' + \beta_1 \varepsilon'' + 2\lambda_1 q'_1 \eta' + \mu_1 q'_1 \varepsilon' = 0$$

(les indices 1 signifiant que l'on a fait $\varepsilon = \varepsilon' = 0$ et $q = q_1$, $q' = q'_1$ dans les fonctions correspondantes).

Admettons cette condition comme suffisante (elle l'est dans certains cas). La solution du système (4-5) correspondant aux valeurs initiales $\varepsilon_0 = \eta_0 = \varepsilon'_0 = \eta'_0 = 0$ pourra être infiniment petite dans deux cas :

1° *si ρ_1 est quelconque et ψ_1 infiniment petit;* remarquons qu'à la limite, pour $\psi_1 \equiv 0$, on a bien $\varepsilon \equiv \eta \equiv 0$ (cas de M. Beghin);

2° *si ψ_1 est quelconque et ρ_1 infiniment grand.*

Étudions cette dernière hypothèse : on peut, dans (4), négliger le terme en ε'; on voit en outre que $\gamma\rho_1$ *doit être négatif*. Prenons $\rho = -k^2/\gamma$, k étant une constante extrêmement grande. L'équation (4) se réduit à

$$(4') \qquad \varepsilon'' - k^2 \varepsilon = \gamma_1 \psi_1,$$

dont l'intégrale

$$\varepsilon \sim \left(\frac{1}{k^2}\right)(\gamma_1 \psi_1 - \gamma_0 \psi_0 \cos kt)$$

est bien infiniment petite, ainsi que ε'.

On tire ensuite de (5), réduite à $\alpha_1 \eta'' + \beta_1 \varepsilon'' = 0$, une solution en η de même forme.

Comme ψ_1 est arbitraire, on peut prendre $\psi = -R$. Les forces d'asservissement sont alors définies par leur travail virtuel

$$d\mathfrak{F}(\Sigma F') = -\left(\frac{k^2}{\gamma}\right)[p - \varphi(q)]\, dp,$$

au même titre que les forces ΣF. On pourra les demander à un *moteur d'asservissement* construit une fois pour toutes, indépendamment des forces données, et dont le rôle sera d'exercer sur p une contrainte théoriquement infinie sitôt que $p - \varphi(q)$ cessera d'être nul.

Le problème est ainsi ramené à un problème ordinaire. La méthode de M. Beghin s'y trouve encore parfaitement justifiée : Écrire l'équation de

Lagrange relative au paramètre q (puisqu'on peut le faire sans introduire ΣF); remplacer l'autre par l'équation (1) à laquelle elle se réduit pour k infini. Il est aisé de généraliser à un nombre quelconque de paramètres et de liaisons d'asservissement.

La plupart des exemples concrets d'asservissement appartiennent à cette catégorie. Pratiquement, k n'est pas infini, mais simplement très grand. C'est ce qui explique le mouvement *tremblé* que l'on observe (mouvement M').

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les variations locales brusques de la densité dans les fluides en mouvement.* Note de M. **Henri Poncin**, présentée par M. Henri Villat.

Nous considérons un milieu continu en mouvement, limité extérieurement par une surface cylindrique indéformable S (à distance finie ou infinie) et au sein duquel on a constaté, en certains points, de brusques variations de densité dans les conditions suivantes : à l'instant t_0 il existe une surface L divisant le domaine intérieur à S en deux domaines distincts D_1 et D_2; à l'intérieur de chacun de ces domaines les fluides peuvent être considérés comme incompressibles et en mouvement irrotationnel; au passage à travers L on constate une brusque variation dans la densité $[\delta\rho = \rho_1 - \rho_2]$. En général, la surface L change de forme et de position au cours du temps, dans l'espace absolu repéré au moyen du trièdre $T_0(OX_1X_2X_3)$ et dans l'espace lié à la surface S, espace défini par le trièdre $T_1(Ox_1x_2x_3)$. A un instant t, S et L sont représentées par

$$(1)\,(2)\qquad S(x_1, x_2, x_3, t) = 0, \qquad L(x_1, x_2, x_3, t) = 0.$$

Nous nous proposons d'étudier les mouvements pour lesquels la déformation de la surface L se réduit à une petite oscillation, autour d'une position moyenne $L_0(x_1, x_2, x_3) = 0$. Une première étape du calcul consiste à déterminer les éléments des mouvements qui correspondent à la stabilité par rapport à S de la surface de discontinuité des densités.

En dehors des trièdres T_0 et T_1 nous aurons à considérer une famille de trièdres mobiles attachés aux points qui constituent le milieu en mouvement. A l'instant t le trièdre relatif au point $M(x)$ du domaine D sera défini par les vecteurs unitaires $\vec{s}_1(M, t)$, $\vec{s}_2(M, t)$, $\vec{s}_3(M, t)$ dirigé suivant la tangente, la normale principale et la binormale à la

ligne de flux qui passe en ce point à l'instant considéré. Le mouvement de T_1 par rapport à T_0 sera en outre défini par le vecteur rotation $\vec{\omega}(t)$ dont les composantes suivant les axes de T_1 sont ω_1, ω_2, ω_3 et par l'accélération $\vec{\gamma}(t)$ du point O dont les composantes sont $\gamma_1(t)$, $\gamma_2(t)$, $\gamma_3(t)$.

Ceci posé, nous désignerons par F et G les deux fonctions

$$(3)\quad F(x_1, x_2, x_3, t) = \Omega(x_1, x_2, t) - 2\omega_1(t)\,x_1x_3 - 2\omega_2(t)\,x_2x_3 + \omega_3(t)\,\frac{x_1^2+x_2^2}{2},$$

$$(4)\quad G = \omega_2^2x_1^2 + \omega_1^2x_2^2 - 3(\omega_1^2+\omega_2^2)x_3^2 + 2\left(\omega_2\omega_3 - \frac{d\omega_1}{dt}\right)x_2x_3 + 2\left(\omega_3\omega_1 + \frac{d\omega_2}{dt}\right)x_3x_1 - 2\omega_1\omega_2x_1x_2.$$

où Ω est harmonique en x_1x_2 à l'intérieur d'une section plane de D, parallèle à $x_3 = 0$ (dans ce domaine la fonction conjuguée de Ω sera représentée par $\overline{\Omega}$). Les hypothèses sur les surfaces S et L donnent :

$$(5)\quad \frac{dF}{d\vec{s}_1(S)} = 0;\qquad \frac{dF}{d\vec{s}_1(L')} + \frac{1}{\sqrt{\operatorname{grad}^2 L}}\frac{\partial L}{\partial t} = 0,$$

$$(6)\quad \lim_{r\to 0}\left\{p\left[\vec{x}(L) + r\vec{s}_2(L)\right] - p\left[\vec{x}(L) - r\vec{s}_2(L)\right]\right\} = 0.$$

$$(7)\quad \lim_{r\to 0}\left\{\rho\left[\vec{x}(L) + r\vec{s}_2(L)\right] - \rho\left[\vec{x}(L) - r\vec{s}_2(L)\right]\right\} = \delta\rho.$$

De plus, $p(x, t)$ et $\rho(x, t)$ sont liées par la relation

$$(8)\quad \frac{p(x,t)}{\rho(x,t)} = p(t) + U(x, t) + \frac{G}{2} - \frac{\partial\overline{\Omega}}{\partial t} - \vec{\gamma}.\vec{x} - \frac{1}{2}\operatorname{grad}^2\Omega + 2\left(x_3\vec{\omega} - \omega\vec{x_3}\right).\overrightarrow{\operatorname{grad}}\,\Omega,$$

où U représente le potentiel extérieur. D'autre part, les formules

$$(9)\quad \Omega\left[\vec{x}(L) - r\vec{s}_2(L), t\right] = \Omega_1 \quad\text{et}\quad \Omega\left[\vec{x}(L) + r\vec{s}_2(L')\right] = \Omega_2$$

définissent deux fonctions intimement liées au champ hydrodynamique à l'intérieur des domaines D_1 ou D_2. En introduisant les fonctions de Green G_1 et G_2 de ces domaines on peut écrire l'expression des fonctions Ω_1 et Ω_2

$$(10)\quad \Omega_1(x, t) = 2\omega_1(t)\,x_1x_3 + 2\omega_2(t)\,x_2x_3 - \frac{\omega_3(t)}{2}\left[x_1^2 + x_2^2 - \frac{1}{\pi}\iint_{D_1(x_3,t)} G_1(x_1, x_2\,|\,\xi_1, \xi_2)\,d\xi_1\,d\xi_2 + \int_{S+L(x_3,t)} q(x_1, x_2, x_3, t)\,\frac{\partial G_1}{\partial\vec{s}_2}\,ds_1\right]$$

et

$$(11)\qquad \Omega_2(x,t)=2\omega_1(t)x_1x_3+2\omega_2(t)x_2x_3 - \frac{\omega_3(t)}{2}\Bigg[x_1^2+x_2^2-\frac{1}{\pi}\iint_{D_2(x_3,t)} G_2(x_1,x_2\,|\,\xi_1,\xi_2)\,d\xi_1\,d\xi_2 + \int_{S-L(x_3,t)} q(x_1,x_2,x_3,t)\,\frac{\partial G_2}{\partial \vec{s}_2}\,ds_1\Bigg].$$

La discussion des équations ainsi écrites conduit finalement à l'expression du potentiel U. On obtient ainsi

$$(12)\qquad U(M,t)=\sum_{i=1}^{i=6} h_i(M)\,g_i(t)$$

avec

$$g_1=g(t),\qquad g_2=\omega^2(t),\qquad g_3=2\omega(t)q(t),$$
$$g_4=q^2(t),\qquad g_5=\frac{d\omega}{dt},\qquad g_6=\frac{dq}{dt};$$

$$h_1=1;\qquad h_2=\frac{1}{2(\rho_1-\rho_2)}\left[\rho_1\nabla\Omega_{11}-\rho_2\nabla\Omega_{21}+2\rho_1\vec{x}.\overrightarrow{D\Omega}_{11}-2\rho_2\vec{x}.\overrightarrow{D\Omega}_{21}\right];$$

$$h_3=\frac{\rho_1}{2(\rho_1-\rho_2)}\left[\nabla(\Omega_{11},\Omega_{12})+\vec{x}.\overrightarrow{D\Omega}_{12}\right];\qquad h_4=\frac{\rho_1}{2(\rho_1-\rho_2)}\nabla\Omega_{12};$$

$$h_5=\frac{1}{\rho_1-\rho_2}\left[\rho_1\overline{\Omega}_{11}-\rho_2\overline{\Omega}_{21}\right];\qquad h_6=\frac{\rho_1}{\rho_1-\rho_2}\overline{\Omega}_{12}.$$

Les Ω_{ij} sont des fonctions harmoniques dans l'un des deux domaines D_1 ou D_2 et les seconds membres des équations (12) représentent les limites des expressions qui y figurent, prises aux points $\overrightarrow{M}(L)\pm r\vec{s}_2(L)$, lorsque r tend vers zéro. On démontre l'existence de ces limites et l'on en déduit les propriétés des mouvements étudiés au voisinage de la surface L.

ÉLECTRICITÉ. — *Fluctuations de résistance dans un conducteur métallique de faible volume*. Note de M. **J. Bernamont**, présentée par M. Cotton.

J. B. Johnson [1] a montré qu'une résistance élevée, placée à l'entrée d'un amplificateur très sensible, produit un bruit de fond causé par l'agitation thermique. Lorsque cette résistance est constituée par un dépôt métallique très mince, j'ai observé que ce bruit de fond est accru par le

---

[1] *Phys. Rev.*, **29**, 1927, p. 367, et **32**, 1928, p. 110.

passage d'un courant continu. En remplaçant l'écouteur par un couple thermoélectrique branché sur un galvanomètre, j'ai trouvé que, pour un dépôt donné, la déviation est proportionnelle au carré de l'intensité du courant qui circule dans le dépôt. Je pense que ce phénomène peut être attribué aux fluctuations de résistance d'origine électronique.

Plaçons-nous d'abord dans l'hypothèse de la vieille théorie de Drude que nous compléterons de la façon suivante : les atomes se dissocient suivant un processus soumis aux lois du hasard en émettant un ou plusieurs électrons qui deviennent libres pendant un certain temps, puis se recombinent avec un autre atome. Nous supposons que, si l'on considère p électrons libres à un instant donné t, le nombre de ces électrons encore libres à l'instant $t+\tau$ sera $pe^{-\alpha\tau}$; α est le coefficient de recombinaison et son inverse $\theta = 1/\alpha$ est la vie moyenne d'un électron libre.

Si l'amplificateur ne laisse passer qu'une bande de fréquence comprise entre ν et $\nu + \Delta\nu$, on peut démontrer la relation suivante, qui est à rapprocher de celle obtenue par Schottky [1] dans le cas du *Flicker effect :*

$$\frac{\overline{\delta I_\nu^2}}{I_0^2} = \frac{1}{n_0 \varphi} \frac{4\alpha\,\Delta\nu}{\omega^2 + \alpha^2} \qquad \text{avec} \quad \omega = 2\pi\nu,$$

I_0 est l'intensité moyenne du courant qui circule dans le dépôt; $\overline{\delta I_\nu^2}$ est le carré moyen de l'intensité d'un courant sinusoïdal de fréquence ν qui donnerait la même déviation à la sortie; n_0 est le nombre moyen d'électrons libres par centimètre cube; φ est le volume du dépôt supposé de forme cylindrique.

Soit ν_0 la fréquence pour laquelle l'amplification de l'appareil est maximum; appelons $g^2(\nu)$ le rapport entre les déviations obtenues à la sortie pour une même force électromotrice d'entrée de fréquences ν et ν_0; appelons i_0 l'intensité du courant sinusoïdal de fréquence ν_0 qui produirait à la sortie la même déviation que la fluctuation d'intensité pour l'ensemble des fréquences transmises.

On a

$$i_0^2 = \frac{I_0^2}{n_0 \varphi} \int_0^\infty g^2(\nu) \frac{4\alpha}{\alpha^2 + \omega^2}\, d\nu.$$

Si l'on pose $1/Q = 1/n_0 \int_0^\infty g^2(\nu)\, 4\alpha/\alpha^2 + \omega^2\, d\nu$, l'expérience donne directement $Q = I_0^2/i_0^2\varphi$.

Envisageons maintenant deux cas expérimentaux particulièrement simples :

---

[1] Schottky, *Ann. der Phys.*, 57, 1913, p. 541.

1° L'amplification est indépendante de la fréquence entre les deux fréquences ν_1 et ν_2, telles que $2\pi\nu_1 \ll \alpha \ll 2\pi\nu_2$; dans ce cas $Q = n_0$. L'expérience donne une mesure directe du nombre d'électrons libres par centimètre cube.

2° L'amplificateur ne laisse passer aucune fréquence supérieure à une fréquence ν_m telle que $\alpha \gg 2\pi\nu_m$, alors

$$Q = \frac{n_0 \alpha}{4f} \qquad \text{où} \qquad f = \int_0^\infty g^2(\nu)\, d\nu$$

est une constante caractéristique de l'amplificateur; l'expérience donne directement la valeur de $n_0 \alpha$.

Dans les cas intermédiaires on aura $n_0 < Q < n_0\alpha/4f$; une étude détaillée de Q, faite avec un amplificateur sélectif de fréquence variable, nous donnera les valeurs de n_0 et de α.

Cette étude expérimentale a déjà été amorcée. J'ai étudié les fluctuations aux bornes d'un fil de platine de 1μ. Je me contenterai d'indiquer ici, de façon succincte, les résultats numériques obtenus : $Q = 1{,}45 \cdot 10^{25}$ C. G. S. à 10 pour 100 près; avec $f = 2{,}35 \cdot 10^3$ cycles.

Le nombre d'atomes de platine par centimètre cube étant $6{,}65 \cdot 10^{22}$, on voit qu'on se trouve dans le cas expérimental n° 2; d'où $n_0 \alpha = 1{,}37 \cdot 10^{29}$ C. G. S. ou, en posant $n_0 = \beta n_a$, $\alpha\beta = 2 \cdot 10^6$ cycles ou $\theta = \beta \times 5 \cdot 10^{-7}$ sec.

Ces calculs sont relatifs à la théorie des électrons libres, c'est-à-dire à l'hypothèse dans laquelle les électrons sont accélérés par le champ électrique pendant qu'ils circulent entre les atomes.

Les résultats numériques obtenus permettent d'éliminer les théories analogues à celle de J. J. Thomson [1] où l'on suppose qu'il n'y a pas d'électrons libres. Il se produit en l'absence de champ électrique des échanges d'électrons entre atomes voisins. La direction de ces échanges est livrée au hasard. Le champ électrique a simplement pour effet de polariser les atomes et de favoriser ainsi les échanges dans certaines directions. Il ne modifie pas le temps mis par un électron pour aller d'un atome à un autre.

Pour que la loi d'Ohm soit vérifiée avec ce mécanisme, il est nécessaire que le nombre des échanges par seconde soit considérable de façon qu'avec les densités de courant habituellement employées on soit toujours très loin de la saturation. Le calcul donne alors $Q = q_0 f$ où q_0 est le nombre moyen par seconde et par centimètre cube de passages d'électron d'atome à atome. D'autre part la densité de courant

---

(1) *Phil. Mag.*, **30**, 1915, p. 192.

limite est $J_m = q_0 \lambda e = f Q \lambda e$ où λ est la distance entre l'atome émetteur et l'atome récepteur. En supposant $\lambda = 4.10^{-8}$ cm., on peut aussi calculer $J_m = 220$ amp/cm².

Cette hypothèse est évidemment à rejeter.

Les fluctuations de résistance observées ne peuvent donc s'interpréter, si elles sont bien dues à la structure granulaire de l'électricité, que dans la théorie des électrons libres.

ÉLECTROCHIMIE. — *Effet des fortes concentrations d'électrolytes sur le potentiel de dépôt du polonium.* Note [1] de MM. **M. Guillot** et **M. Haïssinsky**, présentée par M. Georges Urbain.

Plusieurs auteurs [2] ont constaté que, si l'on fait varier l'acidité des solutions nitriques de polonium, le potentiel critique de dépôt de celui-ci, sur une cathode d'or, reste sensiblement le même : $+0^v,37$ ($\pm 0^v,02$), par rapport à l'électrode normale de calomel. En utilisant le dispositif expérimental de F. Joliot [3], nous avons pu confirmer ce résultat et l'étendre à des solutions fortement acides ($4\,n$). Nous avons observé, par contre, que dans les solutions sulfuriques très acides, le potentiel critique se déplace considérablement vers des valeurs plus négatives : pour des solutions d'acidité égale ou supérieure à $4\,n$, nous avons mesuré des potentiels de l'ordre de $+0^v,10$ ($\pm 0^v,06$, la reproductibilité étant moins bonne dans les solutions riches en électrolytes). Dans les solutions acétiques enfin, le potentiel a déjà la valeur $+0^v,24$ (valeur moyenne), pour l'acidité $1,12\,n$. Mais, dans ce dernier cas, on observe certaines irrégularités dans la *forme* des courbes.

L'addition de sels, aux solutions faiblement ou modérément acides, a un effet plus net et plus important. Les courbes ci-contre représentent les variations du potentiel en fonction de la concentration en nitrate de sodium (dans l'acide nitrique $1\,n$) et en sulfate de sodium (dans l'acide sulfurique $0,95\,n$).

Nous avons observé également de forts déplacements du potentiel, avec des solutions d'acide acétique $1,12\,n$ additionnées d'acétate de sodium. De

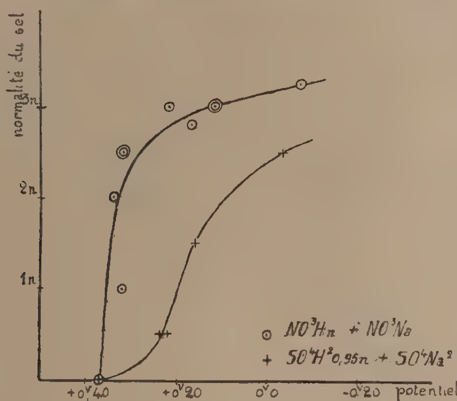
---

(1) Séance du 7 mai 1934.

(2) Voir notamment S. Schneidt, *Wien. Ber.*, **138**, 1929, p. 755; et M. Haïssinsky, *J. Chim. Phys.*, **30**, 1933, p. 27.

(3) *J. Chim. phys.*, **27**, 1930, p. 119.

même, le phosphate de sodium, ajouté en faible quantité aux solutions normales d'acides phosphorique ou sulfurique, produit des effets comparables à ceux que l'on observe avec le sulfate. Enfin, en présence de ferrocyanure et de ferricyanure de potassium, le dépôt électrolytique du polonium est supprimé [1]. Si donc nos expériences montrent que le sulfate a une action plus prononcée que le nitrate, elles ne permettent pas de décider si cette différence est due à un effet de valence des anions, ou à leur spécificité.



D'autre part, afin de préciser le rôle de l'électroaffinité de l'anion (indiquant la tendance à former des complexes), nous avons étudié l'action du sulfocyanure de potassium, en solution nitrique décinormale. Mais, en présence de ce réactif, l'électrode d'or est attaquée et une partie du polonium déjà déposé repasse de ce fait en solution. Nous pouvons seulement affirmer que le déplacement du potentiel dû à ce sel n'est pas supérieur à celui que provoque le sulfate.

Pour voir si la charge du cation jouait un rôle important, nous avons substitué le nitrate de lanthane au nitrate de sodium. Le résultat obtenu est pratiquement le même.

Enfin nous avons constaté qu'on peut déposer électrolytiquement le polonium, même en milieu neutre, en présence de quantités suffisantes de sels, le potentiel de dépôt étant alors fortement déplacé : $+0^v{,}13$ avec le

---

(1) Vraisemblablement par formation d'un composé insoluble. Nous n'avons pas examiné l'action de l'ion citrique, pour éviter la complication résultant d'une réduction possible des ions du polonium.

nitrate de sodium 3,5 *n* et $+ 0^v,25$ avec le sulfate de potassium 2,3 *n*. Les vitesses de dépôt, dans ces deux cas, sont comparables aux vitesses en milieu acide. Le polonium se trouve donc, dans ces conditions, solubilisé et ionisé, ce qu'on doit attribuer à la formation de complexes. Ce résultat peut présenter un intérêt, dans les recherches biologiques concernant l'action du rayonnement α du polonium sur les organismes vivants.

Dans toutes ces expériences, l'âge de la solution paraît être sans influence sur la valeur du potentiel mesuré.

Nous nous abstenons de formuler ici des hypothèses précises sur le mécanisme de ce déplacement du potentiel critique de dépôt du polonium, en présence de fortes concentrations d'électrolytes. Il nous semble toutefois probable qu'aux actions purement chimiques (variations dans la nature des ions formés par le polonium, dans *la solution*), se superposent des processus physiques au voisinage de *l'électrode*. Il se peut, par exemple, que, pour des raisons que nous ignorons, la décharge directe du polonium soit empêchée, et que le dépôt ne se produise que par l'intermédiaire de réactions secondaires. Une autre hypothèse possible, est celle qui, pour d'autres raisons, a déjà été envisagée sous différentes formes, par plusieurs auteurs (1), à savoir que les phénomènes de décharge ne sont pas définis par le potentiel qu'on mesure : celui de l'électrode, mais par le potentiel d'une surface très voisine de l'électrode, tout au moins tant que cette dernière n'est pas entièrement recouverte par le métal déposé, ce qui est ici le cas.

SPECTROSCOPIE. — *Sur la luminosité des ondes de choc*. Note (2) de MM. **A. Michel-Lévy** et **H. Muraour**, présentée par M. G. Urbain.

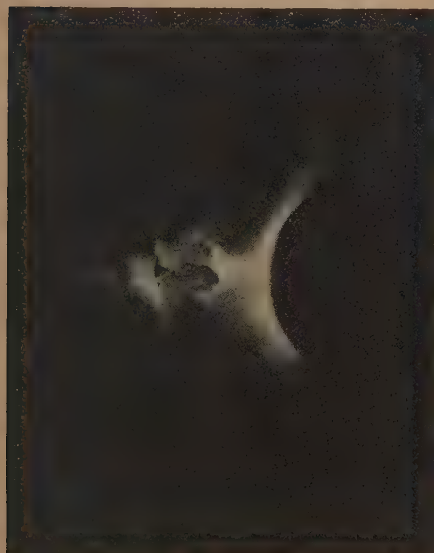
On a fait de nombreuses hypothèses sur l'origine de la luminosité intense (signalée dès 1896 par A. Siersch) que l'on peut observer entre deux cartouches d'explosifs librement suspendues, voisines, et détonant simultanément.

Cette luminosité a été attribuée soit à la rencontre des ondes de choc,

(1) K. F. Herzfeld, *Phys. Zeit.*, 14, 1913, p. 29; F. Joliot, *loc. cit*; M. Haïssinsky, *loc. cit.*; voir aussi Gurney, *Zeit. Phys. Sow. Union*, 4, 1933, p. 360.

(2) Séance du 7 mai 1934.

soit à la rencontre des gaz chauds émis par les deux charges d'explosifs, soit même à la rencontre de particules d'explosifs non entièrement décomposées. En opérant sur de l'azoture de plomb [1], et suivant une nouvelle technique, nous avons montré [2] que cette luminosité est due à la rencontre des ondes de choc. Cette luminosité s'observe d'ailleurs non seu-



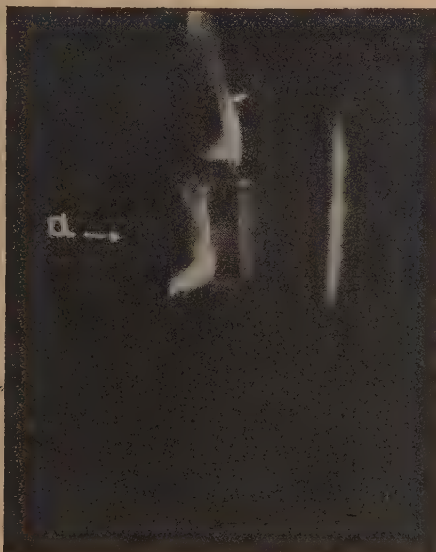


Fig. 1. Gross. × 3 1/2. Fig. 2.

Fig. 1. — Effet lumineux produit par l'onde de choc, issue d'un granule d'azoture de plomb. heurtant un cylindre de cuivre noirci, grain d'amorçage à gauche.

Fig. 2. — Effet lumineux produit par l'onde de choc, issue d'une plaquette d'azoture de plomb. heurtant un papier à cigarette librement suspendu — « *a* », emplacement du grain d'amorçage masqué par le dispositil.

lement à la rencontre de deux ondes, mais aussi chaque fois qu'une onde de choc assez puissante heurte un obstacle contre lequel elle vient s'écraser et se réfléchir.

La figure 1 montre le phénomène lumineux enregistré, en faisant arriver l'onde explosive, créée par la détonation d'un granule d'azoture de plomb,

(1) Nous avons constaté que certains échantillons d'azoture de plomb industriel. sans doute d'une pureté insuffisante, peuvent, sur de petites quantités, brûler sans détoner.

(2) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 825 et 1499.

sur un petit cylindre de cuivre noirci. La même luminosité s'observe en substituant au cylindre de cuivre d'autres objets, même très légers, feuille de papier à cigarette, fil de coton, etc. (*fig.* 2). La comparaison des photographies exécutées avant et pendant l'explosion montre que ces objets légers s'illuminent sans subir aucun déplacement (conséquence de leur inertie devant les vitesses considérables, plusieurs milliers de mètres par seconde, de l'onde de choc); ces objets légers n'arrêtent d'ailleurs pas l'onde qui au delà de la paroi peut faire détoner un autre granule.

Nous avons commencé l'étude spectrographique de la luminosité de l'onde de choc. Les premiers clichés, obtenus avec un spectrographe à prisme de quartz de Hilger, montrent un fond continu, s'étendant fort loin dans l'ultraviolet, sur lequel se détachent les raies renversées du plomb et du sodium. Ce spectre est du même type que ceux obtenus par J. Anderson [1] qui, par la puissante décharge d'un condensateur, déterminait la vaporisation quasi instantanée d'un fil métallique. A l'air libre, Anderson a obtenu des spectres de lignes, mais en faisant éclater le fil au fond d'une rainure de $2^{cm},5$ de profondeur et de 3^{mm} de largeur, creusée dans un bloc de bois, il a obtenu un spectre continu, indépendant de la nature du fil, sur lequel se détachent les raies renversées du métal utilisé à la fabrication de ce fil. L'analogie avec les spectres que nous obtenons est donc parfaite. On a beaucoup discuté sur l'origine des spectres continus d'Anderson. Nous pensons que, dans ses expériences comme dans les nôtres, le spectre continu a pour origine l'onde de choc (air fortement comprimé et porté à très haute température; les calculs de A. Schmidt conduisent à admettre des températures bien supérieures à celles de l'arc). Les raies d'absorption seraient produites par les vapeurs métalliques à pression et à température plus basses.

Il nous paraît probable que les spectres continus de l'éclair, des bolides et des étoiles filantes ont la même origine. Le fait que les bolides et étoiles filantes se déplacent dans une atmosphère raréfiée ne nous paraît pas constituer une objection grave, la vitesse de ces météores étant de l'ordre de 50 à 70^{km} par seconde.

Nous nous proposons de continuer ce travail en étudiant au spectrographe la luminosité d'onde de choc créée sous diverses pressions dans différents gaz, en particulier au sein de gaz monoatomiques.

---

(1) *Astrophys. Journal*, 51, 1920, p. 37, et 64, 1926, p. 295.

RADIOCHIMIE. — *Relation entre la courbe de sensibilité spectrale et la courbe d'absorption dans les photocellules à matières colorantes.* Note [1] de Mlle **Cécile Stora**, présentée par M. Jean Perrin.

Dans une précédente étude j'ai montré [2] qu'une lame d'un métal pur quelconque, recouverte d'un film de matière colorante, constituait une électrode photosensible.

Des mesures de sensibilité absolue [3] effectuées sur un grand nombre de substances (vert malachite, vert brillant, vert sulfo B, pyronine, éosine, érythrosine, rhodamine B, rouge congo, safranine, phénosafranine, vert janus, bleu de nil, violet de méthyle, bleu de crésyle, bleu de méthylène, bleu de toluidine, cyanine, rouge de crésol, chlorophylle) ont établi que la courbe de sensibilité possède l'allure de la courbe d'absorption du colorant adsorbé mais que les maxima de sensibilité sont décalés de 100 à 1500 angströms, vers les grandes longueurs d'onde, par rapport aux maxima d'absorption.

On observe cependant que ce décalage croît avec la concentration en colorant (*fig.* 1) : pour les fortes concentrations, il peut atteindre 1300 A (fuchsine); pour les faibles concentrations, au contraire, il esttrès sensiblement nul.

On est ainsi conduit à penser que seule la partie de la pellicule colorée en contact immédiat avec l'électrode, fonctionne comme substance photosensible, l'autre partie jouant le rôle d'un écran absorbant : par suite, le déplacement de la courbe de sensibilité vers les grandes longueurs d'onde doit être attribué à une absorption optique.

Cet effet d'écran peut être directement mis en évidence, en disposant devant les électrodes colorées des pellicules de collodion teint par les mêmes substances. Si l'on trace la courbe de sensibilité spectrale des lames, avant et après interposition de l'écran, on constate des déplacements du

---

(1) Séance du 30 avril 1934.

(2) C. Stora, *Journ. de Chim. phys.*, 19, 1932, p. 168; R. Audubert et C. Stora, *Journ. de Chim. physique*, 30, 1933, p. 85.

(3) Définie par le rapport $\sigma_n = \dfrac{i\ \text{(courant photovoltaïque)}}{I_n\ \text{(énergie incidente sortant du monochromateur)}}$.

maximum vers les grandes longueurs d'onde, qui sont fonction de la concentration en colorant dans la pellicule interposée.

D'autre part, on peut vérifier que la courbe de sensibilité, rapportée à l'énergie lumineuse I qui tombe sur le métal support de l'électrode, est identique à la courbe d'absorption de la substance.

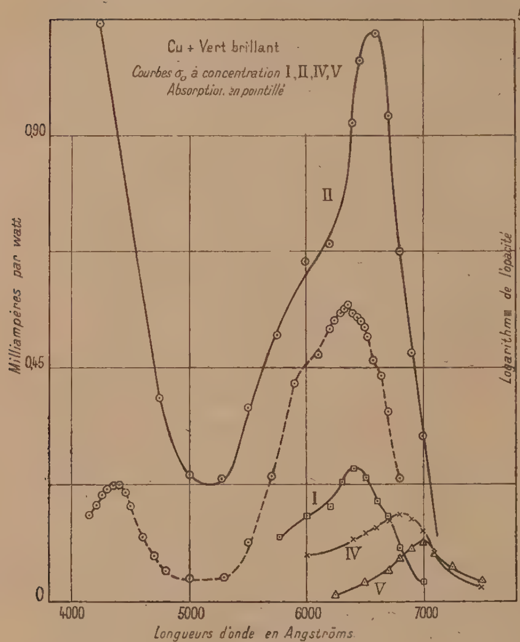


Fig. 1.

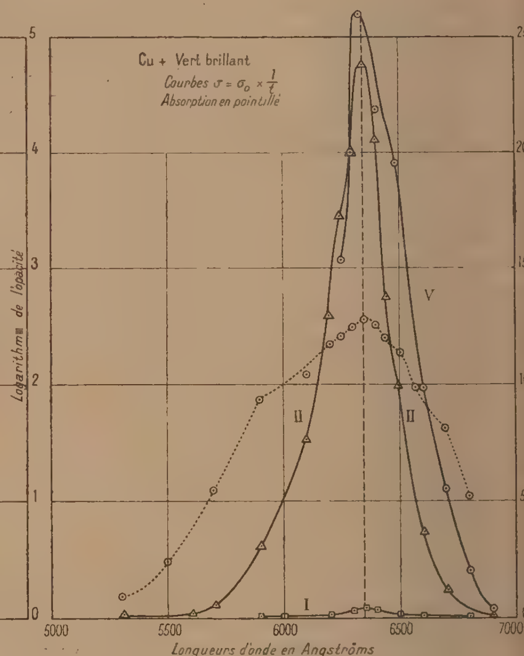


Fig. 2.

Supposons, en première approximation, que la fraction de la pellicule colorée jouant réellement le rôle de photosensibilisateur soit négligeable devant la totalité de la couche. La sensibilité σ rapportée à l'énergie atteignant la couche photosensible est liée à la sensibilité σ_0 par la relation

$$\sigma = \frac{i}{I} = \frac{i}{I_0 \times t} = \sigma_0 \times \frac{1}{t},$$

où t représente le coefficient de transmission de la pellicule entière.

Il est facile à partir de la mesure de t de déterminer les courbes $\sigma = f(\lambda)$ connaissant $\sigma_0 = \varphi(\lambda)$. Cette détermination a été effectuée en mesurant directement au spectrophotomètre Jobin et Yvon les absorptions de pellicules aussi rapprochées que possible en concentration et en épaisseur, des

pellicules recouvrant les photo-électrodes. On constate que pour toutes les lames, quelle que soit la concentration, les maxima de sensibilité σ coïncident avec les maxima d'absorption (*fig.* 2).

L'identité des deux courbes de sensibilité et d'absorption du chromogène, établit que la couche photosensible, où sont localisés les phénomènes de transfert, est constituée par une très mince pellicule de la matière colorante et que c'est l'énergie absorbée par celle-ci qui est responsable de la variation du potentiel sous l'action de la lumière.

RADIOACTIVITÉ. — *La précipitation fractionnée du sulfate de baryum radifère.* Note de Mme **Branca Edmée Marques**, présentée par M. G. Urbain.

En mettant en contact une solution de chlorure de baryum radifère avec du sulfate de barym solide, F. E. Germann [1] a trouvé que la proportion de radium retenue par le sulfate de baryum correspondait à la loi d'adsorption de Freundlich [2] et de Krœker [3].

H. Dœrner et W. Hoskins ont fait des expériences dans lesquelles le sulfate de baryum prenait naissance à l'intérieur de la solution de chlorure de baryum radifère. Cette étude a conduit à établir une loi [4] de la répartition du radium entre la phase solide et la phase liquide, par application des méthodes de fractionnement des sels de baryum radifère. Cette loi, qui se vérifie bien pour la cristallisation fractionnée des sels solubles, a laissé cependant quelques doutes dans le cas du sulfate de baryum radifère.

D'autre part, certains auteurs [5] trouvent que la loi de répartition de Dœrner et Hoskins n'est pas vérifiée pour la précipitation fractionnée du chromate de baryum radifère.

Le but principal de ce travail a été d'étudier le comportement du système sulfate de baryum-radium dans des conditions différentes de précipitation. Comme O. Erbacher et B. Nikitin [6] indiquent l'ordre de grandeur des erreurs que produit la filtration, j'ai cherché à établir une méthode

---

(1) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 1615.
(2) *Zeit. für. phys. Chem.*, 57, 1907, p. 385.
(3) *Thèse*, Berlin, 1892.
(4) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 662.
(5) Henderson et Kracek, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 738.
(6) *Zeit. für phys. Chem.*, 158, 1932, p. 216.

nouvelle en éliminant les filtrations et en les remplaçant par des centrifugations qui ont déjà été appliquées à la chimie du polonium et du Th (B + C) (1).

Première série d'expériences. — Dans ces expériences, des quantités successivement croissantes et bien définies d'acide sulfurique centième-normal ont été ajoutées très lentement, goutte par goutte, à des solutions de chlorure de baryum radifère, dont la teneur en radium était connue avec précision, et qu'on agitait pendant l'opération. Le liquide, qui était contenu dans un tube de quartz transparent, a été ensuite centrifugé pendant 30 minutes dans une centrifugeuse tournant à 4000 tours par minute. Le précipité formé adhérait fortement au fond du tube, ce qui permettait de séparer la solution par décantation.

Le radium de cette solution, ainsi que celui de la solution initiale de chaque essai, a été dosé par la méthode de l'émanation dégagée; le baryum a été dosé sous forme de chlorure de baryum anhydre.

Les résultats sont inscrit dans le Tableau I.

Tableau I.

Ba pour 100 dans les cristaux.	Ra pour 100 dans les cristaux.	K_f (1).	λ (3).
3,29	5,15	1,60	1,59
5,07	8,12	1,65	1,63
6,56	10,80	1,72	1,68
28,73	42,08	1,80	1,61
40,24	58,65	2,11	1,71
71,35	85,45	2,35	1,54
84,01	94,70	3,40	1,60
85,74	96,16	4,16	1,67

Deuxième série d'expériences. — Pour ces expériences on a employé des solutions de chlorure de baryum radifère d'une concentration si faible en sel de baryum qu'en ajoutant très lentement, goutte par goutte, de l'acide sulfurique millième-normal jusqu'à un volume préalablement calculé, aucun précipité visible ne se formait dans la solution. Le sulfate de baryum radifère se déposait petit à petit, par l'effet de l'évaporation de l'eau des solutions, à une température de 20°, pendant plusieurs jours. Les solutions initiales qui occupaient dans chaque expérience 250^{cm^3} étaient contenues dans des récipients de grand diamètre (16^{cm}). Quand le volume du liquide

(1) Voir la bibliographie complète de la question dans la Note de Mlle C. Chamié et M. Haïssinsky, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1229.

(2) V. Chlopin, *C. R. de l'Ac. des Sc. de Russie*, A, **101**, 1923; B. E. Marques, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1309.

(3) H. Doerner et W. Hoskins, *loc. cit.*; B. E. Marques, *loc. cit.*

diminuait considérablement et que tout le sulfate formé avait précipité, on soumettait ce liquide à une centrifugation pendant 50 minutes et l'on séparait la solution par décantation.

Des dosages très précis de radium et de baryum ont conduit aux résultats réunis dans le Tableau II.

TABLEAU II.

Ba pour 100 dans les cristaux.	Ra pour 100 dans les cristaux.	K_f.	λ.
38,71	62,67	2,66	2,01
45,34	68,49	2,62	1,91
58,28	79,89	2,84	1,84
63,37	84,74	3,21	1,88
71,09	91,23	4,20	1,96

Conclusions. — Les expériences nous conduisent aux conclusions suivantes :

La loi de Dœrner et Hoskins est valable pour le système sulfate de baryum-radium, dans le cas de la précipitation lente; λ se montre constant dans les limites des erreurs expérimentales, tandis que K_f varie sensiblement.

Les valeurs de λ, calculées d'après les résultats numériques des expériences de précipitation *extrêmement lente* de quelques jours (tableau II), sont plus grandes que celles obtenues d'après les résultats des expériences de précipitation *lente* d'environ 1 heure (tableau I).

Les valeurs de λ, que j'ai trouvé, sont toujours un peu supérieures à celles de Dœrner et Hoskins.

La précipitation fractionnée du sel de baryum radifère par l'acide sulfurique est moins efficace au point de vue de la séparation du radium que la cristallisation fractionnée des bromures et des chlorures.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la thermochimie des solutions aqueuses de sulfate de nickel.* Note (¹) de M. **J. Perreu**.

Chaleurs spécifiques des solutions. — J'ai déterminé les chaleurs spécifiques, γ, des solutions de sulfate de nickel, par la méthode *calorifère*, proposée par M. H. Bouasse (²). La précision obtenue, dans ces mesures, est

---

(¹) Séance du 7 mai 1934.

(²) *Thermodynamique* (*Gaz et vapeurs*), **1**, p. 89.

bien supérieure à celle qui est donnée par la méthode du flacon de Berthelot [1]. Les valeurs de γ, trouvées, pour une même concentration, h, à la même température, diffèrent à peine de $0^{cal},001$.

h..........	162,44	84,972	58,981	45,986	38,189	32,991	29,278	26,943	24,327
γ moy. (18° à 21°) (cal.)..	0,926	0,874	0,840	0,813	0,792	0,776	0,759	0,747	0,739

Ces résultats sont représentés par l'équation $\gamma = 16,783 + h/31,22 + h$; la courbe, $\gamma = f(h)$, est une branche d'hyperbole équilatère dont les asymptotes sont parallèles aux axes des coordonnées.

Chaleurs de dissolution et de dilution de l'heptahydrate à 14° et à 17°. — q_0 a été mesurée en dissolvant la molg de sel dans 2.227 molgs d'eau ($c' = 0,00044$, $h' = 2.234$) [2].

c.	h.	q_c (14°).	q_c (17°).	$\mathcal{L}_c^{0,00044}$ (14°).	$\mathcal{L}_c^{0,00044}$ (17°).
0...............	∞	$q_0 = -4^{cal},24$	$q_0 = -4^{cal},21$	–	–
0,00189.........	526,815	–	–	–	$0^{cal},04$
0,00613.........	162,944	−4,27	−4,30	$+0^{cal},004$	0,06
0,0118..........	84,972	−4,30	−4,36	+0,006	0,12
0,017...........	58,981	–	–	−0,014	0,10
0,0217..........	45,986	−4,23	−4,38	−0,03	0,06
0,0262..........	38,189	−4,28	−4,46	−0,027	0,09
0,0303..........	32,991	−4,34	−4,50	−0,008	0,11
0,0341..........	29,278	−4,39	−4,52	+0,014	0,14
0,0377..........	26,943	−4,42	−4,56	0,035	0,17
0,0385 (sat. 14°).	25,971	q_C extr. $= -4,427$	–	0,04	–
0,0411 (sat. 17°).	24,327	–	q_C extr. $= -4,59$	–	0,20

a_C (14°) : mes. $= 0^{cal},15$, calc. $= 0^{cal},155$; a_c (17°) : mes. $= 0^{cal},21$, calc. $= 0^{cal},21$;
q_C (14°) : extr. $= 4^{cal},427$, calc. $= 4^{cal},43$; q_c (17°) : extr. $= -4^{cal},59$, calc. $= -4^{cal},62$.

$\mathcal{L}_c^{0,00044}$ passe par un minimum, pour $c = 0,022$; un résultat analogue a été signalé par Thomsen [3] pour les solutions moyennement concentrées des nitrates de zinc et de cuivre. Pour les solutions diluées, $\mathcal{L}_c^{0.00044}$ diminue avec c; la chaleur différentielle de dilution, l_c est donc positive, conformément à la théorie de Debye et Hückel.

La chaleur intermédiaire de cristallisation $\mathcal{H}_{c_2}^{c_1}$, de la molg d'hydrate, en solution légèrement sursaturée, est égale à $4^{cal},45$ à 16°. La chaleur totale de dissolution Q_C de la molg d'heptahydrate décroît quand la tempé-

---

(1) *Précis de Calorimétrie chimique*, p. 174.

(2) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1410 (voir notations).

(3) *Thermochemische Untersuchungen*, 3, 1883, p. 37.

rature augmente. $Q_C = -3^{cal},7$ à 1°, $-4^{cal},28$ à 14°, $-4^{cal},42$ à 17°, $-4^{cal},8$ à 31°.

Corollaires de l'équation de solubilité. — 1° *Point cryohydratique* (−4°,15) (¹). — On a la relation

$$\text{(I)} \qquad \frac{\tang A}{\tang B} = -\frac{C}{1-sC}\cdot\frac{q_{1C}}{q_{2C}};$$

où C est la concentration de la solution saturée à −4°,15; q_{1C} et q_{2C} sont les chaleurs limites de dissolution de l'heptahydrate et de la glace à cette température; tang A et tang B les pentes des tangentes menées, par le point eutectique, aux courbes de solidification du sel et de la glace. On a $C = 0,0302$; j'ai obtenu : $q_{1C} = -3^{cal},19$; $q_{2C} = -1^{cal},441$; les deux membres de (I) sont égaux à −0,0833 et −0,0847 (diff. : 1,66 pour 100 env.).

2° *Premier point de transition* [*heptahydrate* (s_1 *aq.*), *et hexahydrate vert* (s_2 *aq.*) (31°,5)] (¹). — On peut écrire la formule :

$$\text{(II)} \qquad \frac{\tang A}{\tang B} = \frac{1-s_1C}{1-s_2C}\cdot\frac{q_{2C}}{q_{1C}},$$

q_{1C} et q_{2C} étant les chaleurs limites de dissolution de l'heptahydrate et de l'hexahydrate vert, à 31°,5; tang A et tang B les pentes de tangentes menées, par le point anguleux, aux courbes de solubilité du deuxième et du premier sel. J'ai trouvé : $q_{1C} = -5^{cal},41$; $q_{2C} = -3^{cal},93$; on a : $C = 0,0504$; tang A/tang B = 0,667; le deuxième membre de (II) est égal à 0,673 (diff. : 1 pour 100 env.).

3° *Deuxième point de transition* [*hexahydrates* α (*vert*) *et* β (*bleu*). (53°,3) (¹)]. — La formule (II) devient :

$$\text{(III)} \qquad \frac{\tang A}{\tang B} = \frac{q_{2C}}{q_{1C}};$$

q_{1C} et q_{2C} sont les chaleurs limites de dissolution des sels α et β à 53°,3; tang A et tang B les pentes des tangentes menées, par le point de transition, aux courbes de solubilité des hydrates β et α. On a : $C = 0,0612$; j'ai obtenu : $q_{1C} = -3^{cal},97$; $q_{2C} = -1^{cal},49$. Les deux membres de (III) sont égaux à 0,377 et 0,375 (différence 0,53 pour 100 environ).

Les mesures précédentes, associées aux données des tables de solubilité, donnent, par suite, une vérification acceptable de la loi de solubilité des hydrates.

(¹) Steele et Johnson, *Journ. Chem. Soc.*, 85, 1904, p. 113.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équilibres hétérogènes dans le système : chlorure de cadmium, chlorure de sodium et eau.* Note de Mlle **M. G. Adolff** et M. **H. Hering**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les équilibres dans le système $Cl^2Cd—ClNa—H^2O$ ont été étudiés par Käthe Sudhaus [1], dans l'intervalle de 19°,3 à 54°,5. D'après cet auteur il intervient, en plus des sels simples, un seul sel double déjà connu : Cl^2Cd, $2ClNa$, $3H^2O$; il est recristallisable dans l'eau à toute température.

Nous avons repris cette étude, en opérant dans un intervalle de température à peine plus étendu (19°,3 à 60°,0).

Une première isotherme à été établie à 19°,3. Elle nous a montré l'intervention, en plus des solides reconnus par K. Sudhaus, d'un sel double nouveau, de formule $5Cl^2Cd$, $4ClNa$, $17H^2O$. (Il sera désigné dans la suite par le symbole 5.4.17.) Ce sel double est d'un type nouveau dans la chimie du cadmium.

La détermination de sa composition a été délicate, spécialement en ce qui concerne le nombre de molécules d'eau ; elle a été faite concurremment par emploi de la méthode des restes, et par déshydratation et analyse des cristaux humides.

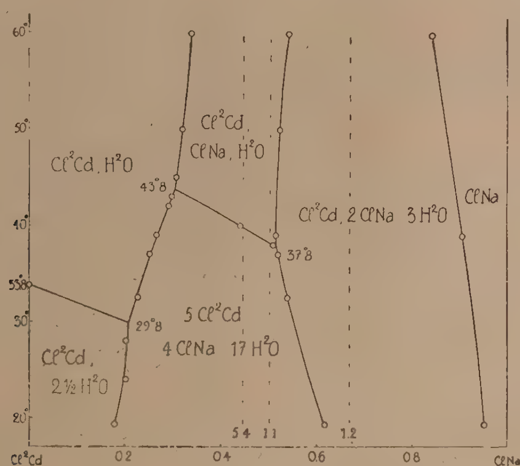
Une seconde isotherme, déterminée à 60°,0, a montré l'existence d'un autre sel double nouveau : Cl^2Cd, $ClNa$, H^2O (nous le représenterons ultérieurement par 1.1.1). Ce sel double a des analogues dans les systèmes : $Cl^2Cd — ClK — H^2O$ [2], $Br^2Cd — BrK$, H^2O [3], et $I^2Cd — IK — H^2O$ [4], qui ont été étudiés par l'un de nous.

Rappelons que Cornec et Urbain [5] ont montré, par cryoscopie, l'existence en solution d'un composé renfermant une molécule de chlorure de cadmium pour une molécule de chlorure de sodium. Bourion et Rouyer [6] avaient admis au contraire, d'après leurs mesures ébullioscopiques, l'existence, à l'état dissous, d'un composé $2Cl^2Cd$, $3ClNa$, ou d'un mélange de Cl^2Cd, $ClNa$ et de Cl^2Cd, $2ClNa$.

---

(1) *N. Jb. Min. Beilagebd*, **32**, 1914, p. 1.
(2) Hering, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1157.
(3) Hering, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1348.
(4) Hering, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 234.
(5) *Comptes rendus*, **158**, 1914, p. 1120.
(6) *Comptes rendus*, **176**, 1923, p. 1708.

Les mesures faites à des températures comprises entre 19°,3 et 60°,0 nous ont montré qu'il n'intervient pas, dans les équilibres, de solides autres que ceux qui figurent à 19°,3 et à 60°. Le diagramme ci-dessous précise les limites des domaines de ces solides. Cette figure a été obtenue en portant en ordonnées la température, en abscisses le rapport moléculaire du chlorure de sodium à la somme des sels dissous dans les solutions saturées de deux solides; on fait donc abstraction de l'eau.



On remarque particulièrement que les deux nouveaux sels doubles peuvent coexister en présence de solutions, entre 37°,8 et 43°,8. Il n'existe donc pas, dans tout l'intervalle de température étudié, de solutions saturées simultanément de chlorure de cadmium et de Cl²Cd, 2ClNa, 3H²O, contrairement à ce que pensait K. Sudhaus.

Le sel double 5.4.17 ne peut prendre naissance, à partir de solutions, qu'au-dessous de 43°,8; sa solubilité est congruente aux températures inférieures à 39°,8. Le composé 1.1.1 n'est stable en présence de solutions qu'au-dessus de 37°,8; il est recristallisable dans l'eau au-dessus de 38°,3.

Lorque les solubilités des sels doubles précédents sont non congruentes, la décomposition de chacun d'eux par l'eau donne naissance à l'autre.

L'étude des diagrammes complets où l'on fait figurer l'eau montre que la ligne séparant les domaines de 5.4.17 et de 1.1.1 doit présenter un maximum de température, dont la position est très voisine du point repré-

sentant la solution saturée de Cl^2Cd, H^2O et des deux sels doubles nouveaux.

Une série d'analyses thermiques nous a montré l'absence d'un pareil maximum. Pour expliquer sa disparition, il suffit d'admettre que 1 mol/g de 5.4.17 puisse dissoudre, à l'état solide, un peu plus de 0,1 mol/g de chlorure de cadmium. Les résultats obtenus par la méthode des restes paraissent confirmer cette hypothèse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du système binaire : eau-azoture de lithium.* Note de MM. **A.-P. Rollet** et **J. Wohlgemuth**, présentée par M. G. Urbain.

Dennis et Benedict [1] signalent pour la première fois l'azoture de lithium. Ils le préparent par neutralisation d'une solution de lithine au moyen de l'acide azothydrique. En concentrant la solution, ces auteurs obtiennent des aiguilles incolores répondant à la formule $N^3Li.H^2O$. Vers la même époque Curtius et Rissom [2] font cristalliser l'azoture de la solution aqueuse, mais ne remarquent pas qu'il est hydraté. Dans leur publication ils indiquent trois déterminations de la solubilité à des températures très rapprochées : $+10°$, $+15°,5$ et $+16°$.

Nous avons entrepris l'étude des systèmes binaires eau-azoture, pour les azotures alcalins et alcalino terreux. Cette Note se limite au sel de lithium.

Nous nous sommes adressés à l'analyse thermique et à des mesures de solubilité.

Analyse thermique. — L'étude des courbes de refroidissement nous a servi à déterminer la branche de la glace. Dans les autres cas on est souvent gêné par des retards considérables à l'établissement de l'équilibre, en dépit de l'introduction de germes.

Nous nous sommes adressés alors à l'étude des courbes de réchauffement; pour permettre la comparaison des durées de palier, les déterminations sont faites dans des conditions expérimentales aussi voisines que possible.

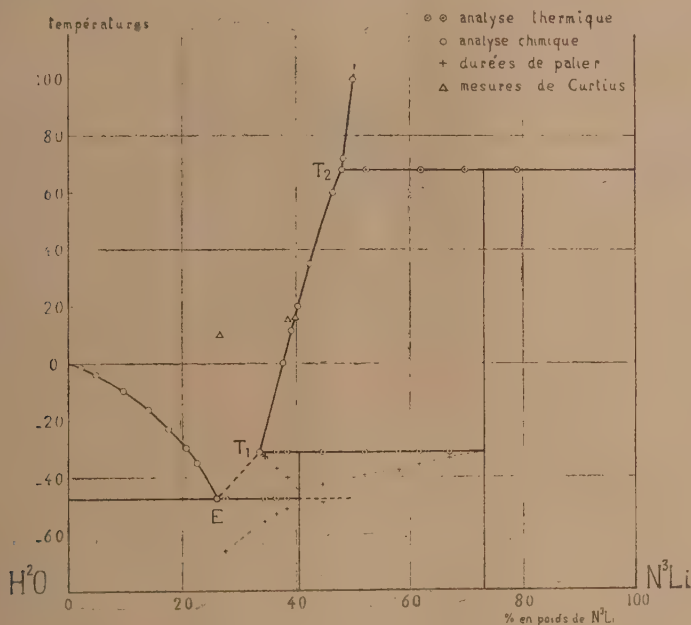
Solubilité. — Le mélange d'eau et d'azoture, disposé en vase clos, est agité dans un thermostat pendant une journée. La solution est isolée et analysée. On précipite l'azoture d'argent qui est pesé à l'état de chlorure; on détermine aussi le lithium par pesée à l'état de sulfate.

---

(1) *Zeitsch. anorg. Chemie*, **17**, 1898, p. 18.

(2) *J. prakt. Chem.* **58**, 1898, p. 261.

Résultats. — Le diagramme de la figure ci-dessous résume nos expériences; il porte en outre les trois déterminations de Curtius et Rissom, dont une (solubilité à + 10°) s'écarte notablement de nos résultats.



Le diagramme d'équilibre comporte un point d'eutexie E, et deux points de transition T_1 et T_2, dont voici les coordonnées

E....................	26,0 ± 0,4 % N^3Li	−47,5 ± 0°,5
T_1....................	33,5 ± 0,3 %	−31,0 ± 0°,5
T_2....................	48,0 ± 0,3 %	+68,2 ± 0°,1

Au-dessus de + 68°,2 les solutions saturées déposent l'azoture anhydre; de nombreuses analyses des cristaux, déposés dans ces conditions, ont pu nous convaincre du fait. De même l'analyse chimique nous a confirmé qu'entre + 68°,2 et — 31° les solutions saturées déposent l'hydrate $N^3Li.H^2O$ déjà signalé par Dennis et Benedict.

La transition T_1 a fait l'objet d'une étude attentive, car nous n'avons pas pu soumettre à l'analyse chimique l'hydrate nouveau qui s'y manifeste, et qui n'existe qu'en dessous de la température de — 31°. La comparaison, pour différents mélanges, des durées de palier de transition T_1 nous

a donné la formule $N^3Li.4H^2O$. Ce résultat a été confirmé par l'étude des durées de palier eutectique (voir la figure).

Pendant le refroidissement des mélanges la réaction : solution saturée $T_1 + N^3Li.H^2O \rightarrow N^3Li.4H^2O$ n'est pas complète, même en opérant très lentement avec une bonne agitation. Aussi lors du réchauffement, qui suit chaque refroidissement après un repos de 6 heures à — 80°, on retrouve encore un petit palier eutectique pour le mélange à 44,7 pour 100 de N^3Li.

La branche de l'hydrate $N^3Li.4H^2O$ n'est connue que par ses points extrêmes E et T_1. L'analyse thermique ne nous a pas permis de la préciser, l'incertitude atteignant 2°.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Applications de la méthode de l'abaissement des points d'eutexie.* Note de M. **Henri Muller**, présentée par M. G. Urbain.

L'addition de sels solubles à un eutectique glace-sel produit un abaissement de la température d'eutexie.

L'abaissement moléculaire à l'origine, K_0, d'un sel ajouté, est simple, double, triple, ..., suivant que la molécule de ce sel renferme 1, 2, 3, ... ions autres que ceux contenus dans l'eutectique choisi ([1]).

Pour l'eutectique glace + NO^3K, l'abaissement moléculaire simple est 16,5; il est 14,0 pour l'eutectique glace + $ClNH^4$.

Nous avons appliqué la méthode à la vérification de la formule de quelques sels.

Persulfates. — On adopte, en général, la formule double de la plus simple possible donnée par l'analyse chimique. D'après C. et R. Duval ([2]), les raisons justifiant ce choix ne sont pas probantes; les conclusions de leur récent travail sur des complexes sont en faveur de la formule simple.

Nous avons travaillé avec l'eutectique glace + $ClNH^4$.

Pour le persulfate de sodium $(SO^4Na)''$, la règle énoncée prévoit à l'origine l'abaissement moléculaire $(n+1) \times 14{,}0$, car la molécule renferme n ions Na et un ion persulfate $S''O^{4''}$. Les résultats expérimentaux, exprimés à l'aide de la formule générale donnent $K_0 = 21{,}4 \times n$. Par

([1]) E. Cornec et H. Muller, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1735; H. Muller, *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 240; **196**, 1933, p. 1109; **197**, 1933, p. 241.

([2]) *Comptes rendus*, **191**, 1930, p. 843; R. Duval, *Ann. Chim.*, **18**, 1932, p. 267.

l'égalité $(n+1) \times 14,0 = 21,4 \times n$ entre le K_0 prévu et le K_0 trouvé, on a $7,4n = 14$; on voit que n, nombre entier, est égal à 2; par suite, la formule du sel est double : $S^2O^8Na^2$.

On arrive immédiatement à la même conclusion par l'étude du sel d'ammonium $(SO^4NH^4)''$. K_0 doit être voisin de 14,0 quel que soit n, car seul l'ion $S''O^{4''}$ n'existe pas dans l'eutectique. Les expériences conduisent à $K_0 = 7,2n = 14$, d'où $n = 2$ et la formule du sel : $S^2O^8(NH^4)^2$.

Hypophosphates. — E. Cornec [1] a montré, en particulier par l'étude cryoscopique, que l'acide hypophosphorique répond à la formule double $P^2O^6H^4$ et que ses sels en dérivent normalement. Plus récemment I. Müller [2] a cru devoir adopter à nouveau la formule simple pour les sels.

Nous avons étudié le sel neutre de potassium et le sel acide de sodium dans l'eutectique glace NO^3K.

Des deux formules PO^3K^2 et $P^2O^6K^4$ il convient d'adopter celle pour laquelle l'abaissement moléculaire à l'origine est voisin de 16,5. On obtient 8,9 en supposant que la formule est simple, 17,9 en supposant qu'elle est double.

Suivant que l'on écrit le sel de sodium $[PO^3H]Na$ ou $[P^2O^6H^2]Na^2$ les expériences donnent $K_0 = 24,7$ ou $K_0 = 24,7 \times 2$. Seule la seconde valeur 49,4 s'accorde avec l'abaissement $3 \times 16,5$ prévu pour la formule correspondante. Il convient donc de conserver pour les hypophosphates la formule double.

Pyrosulfites. — Nous avons étudié le sel de potassium dans l'eutectique glace $+ NO^3K (F = -2°,84)$.

Si l'ion pyrosulfite subsiste en solution, le sel $[S^2O^5]K^2$ doit avoir un K_0 voisin de 16,5. Au contraire, s'il y a hydrolyse complète suivant $[S^2O^5]K^2 + H^2O \rightarrow 2[SO^3H]K$, la valeur de K_0 doit être sensiblement double. En cas d'hydrolyse lente les solutions doivent présenter des abaissements croissant avec le temps. Les expériences, faites en ajoutant le sel solide à l'eutectique, montrent que les abaissements atteignent leurs valeurs définitives en un temps qui ne semble pas dépasser la durée de la dissolution (2 à 5 minutes). L'abaissement moléculaire limite, résultant de l'étude d'une série de solutions est de 33,6, ce qui montre que la transformation en bisulfite est sinon instantanée, du moins très rapide.

Espérant qu'à température beaucoup plus basse l'hydrolyse serait ra-

---

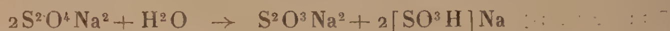
(1) *Ann. Chim. Phys.*, **30**, 1913, p. 103.

(2) *Z. anorg. Chem.*, **96**, 1916, p. 29.

lentie, nous avons ajouté le sel à l'eutectique glace + $ClNH^4$ ($F = -15°,44$). Dans ce cas encore il n'a pas été possible de montrer l'existence, même transitoire, du pyrosulfite en solution. Le K_0 trouvé, 56,8, a bien une valeur voisine de celle ($4 \times 14,0$) qui correspond à 2^{mol} de bisulfite.

Hydrosulfite. — En ajoutant du sel de sodium à l'eutectique glace + NO^3K maintenu sous une atmosphère d'azote, on constate que l'abaissement croît avec le temps, mais assez lentement pour qu'il soit possible de connaître sa valeur initiale, d'où l'abaissement moléculaire. En étudiant de même une série de solutions nous avons obtenu $K_0 = 49,3$, valeur qui montre que le sel répond à la formule double $S^2O^4Na^2$ (3 ions).

Les mesures faites sur les solutions entièrement transformées ont montré que K_0 passe de 49,3 à 58,6, ce qui s'accorde avec la réaction



$$2S^2O^4Na^2 + H^2O \rightarrow S^2O^3Na^2 + 2[SO^3H]Na$$

[valeur calculée $(16,5 \times 7)/2 = 57,7$] et non avec celle qui a été proposée [1] $S^2O^4Na^2 + H^2O \rightarrow [SO^2H]Na + [SO^3H]Na$ (valeur calculée : $16,5 \times 4 = 66,0$).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les conditions d'une coagulation mécanique.* Note de M. **Wilfried Heller**, présentée par M. A. Cotton.

Quand on agite fortement certains sols, on peut produire leur coagulation, c'est la coagulation mécanique (c. m.) découverte par H. Freundlich et S.-K. Baru [2], dont l'explication a été déjà éclaircie dans une certaine mesure par H. Freundlich et ses collaborateurs [3]. A plusieurs points de vue, elle se distingue nettement d'une coagulation électrolytique (c. e.). On peut, en cessant d'agiter, arrêter la coagulation à chaque instant et, de cette façon, arrêter arbitrairement le grossissement des agrégats, ce qui n'est pas possible pour la c. e. [3]; on n'ajoute au système colloïdal aucune substance étrangère [4]; les propriétés électrocinétiques (le potentiel ζ)

(1) Prudhomme, *Rev. gén. Matières color.*, 97, 1905, p. 1.

(2) *Z. phys. Chem.*, (A), 115, 1925, p. 203.

(3) Voir la bibliographie dans le dernier travail : H. Freundlich et H. v. Recklinghausen, *Z. phys. Chem.*, (A), 157, 1931, p. 325.

(4) Seuls le sol de CuO et un sol de α-FeOOH (préparé selon le procédé de H. Freundlich et S. Wosnessensky (*Koll. Z.*, 33, 1923, p. 222) se laissaient coaguler de cette façon.

semblent changer à peine au cours de la coagulation. Ces avantages seraient très précieux dans diverses recherches où des agrégats d'une grosseur arbitraire et constante seraient désirables. Mais il y avait un obstacle à l'emploi général de cette méthode; elle ne paraissait s'appliquer qu'à *certains* colloïdes (*loc. cit.*).

Maintenant, cette difficulté n'existe plus. Nous avons pu montrer que chaque sol hydrophobe se laisse coaguler par agitation, si sa stabilité naturelle est assez petite ou assez réduite par une dialyse assez intense. La seule condition est donc que le potentiel ζ ne dépasse pas une valeur critique. Dans ce qui suit, nous prendrons pour mesurer la stabilité des sols la valeur de coagulation (pour une durée de coagulation égale à 2 heures); nous considérerons aussi dans certains cas le pH. Cette stabilité critique est, en tout cas [1], encore assez grande pour que les sols, non agités, puissent rester encore tout à fait intacts pendant plusieurs années.

En particulier, la valeur critique de coagulation dépend des conditions de l'agitation. Si l'on secoue le plus fort possible (machine I : 3 à 6 périodes par seconde, amplitude de 30^{cm}), elle dépasse encore la valeur de 15 μ/mol NaCl pour les sols d'oxyde de fer et de 40 μ/mol NaCl pour les sols de V_2O_5 (préparés d'après W. Biltz). Si l'on secoue moins fortement (machine II : 1 période par seconde, amplitude de 20^{cm}), ces valeurs sont à peu près les valeurs critiques.

Dans le tableau qui suit, on a indiqué, dans les deux dernières colonnes, les degrés de coagulation atteints définitivement après qu'on a secoué les sols avec les deux machines I et II.

Espèce de sol.	Valeur de coagulation.	pH.	Machine I (pour 100).	Machine II (pour 100).
1. Acétate de fer dialysé....	> 300	3,80	0	0
2. Sol de Graham..........	250	3,05	0	0
3. $FeCl^3$ dialysé...........	15	–	moins de 25	0
4. Sol de Graham..........	15	–	id.	moins de 10
5. Sols de α-FeOOH.......	4-5	6,5-6,7	40-80	–
6. $Fe(NO^3)^3$ dialysé........	2,5	–	presque 100	plus de 50
7. Acétate de fer dialysé....	2,0	6,81	id.	id.
8. Sol de V^2O^5............	40	–	moins de 25	–

Les valeurs critiques de coagulation sont encore plus petites si au lieu de secouer on emploie un agitateur. Mais elles dépassent toujours la valeur

---

(1) Excepté les sols dont la valeur de coagulation est inférieure à 5^{μ} mol NaCl.

de 5 μ/mol. même pour une agitation relativement très douce (moins de 400 tours par minute de l'agitateur).

Le degré de coagulation qu'on peut atteindre est d'autant plus grand que la stabilité initiale des sols est plus petite. Il devient de même considérablement plus grand lorsqu'on secoue que lorsqu'on emploie un agitateur. Voici les degrés de coagulation en pour 100 de la phase dispersée) pour le même sol d'α-FeOOH : *a.* on remue à 500 tours par minute pendant 29 heures : 5.8 % : *b.* on remue 16 heures et demie de plus à 1000 t/min : 8.3 % : *c.* on secoue pendant 2 heures avec la machine I : 81.4 % : *d.* on secoue pendant 5 heures et demie (même machine) : 81.95 %. Le stade final. où une continuation de l'agitation n'augmente plus le degré de coagulation ([1]). est atteint beaucoup plus vite si l'on secoue fortement (après 2 heures environ) que si l'on agite fortement (10-70 heures).

On peut aussi. par une addition d'électrolyte. faire tomber la stabilité des sols à la valeur critique. Dans ce cas. le degré de coagulation est d'autant plus grand après la c. m. que la concentration de l'électrolyte était plus grande. Mais, en général. on ne se servira pas de cette coagulation électrolytique-mécanique, parce qu'elle ne présente plus aussi nettement les avantages qui caractérisent la c. m. proprement dite.

Cette c. e.-m. a cependant un intérêt particulier : on observe par exemple que l'effet d'une c. e. s'affaiblit nettement par une agitation des sols (peptisation et stabilisation mécanique). si la concentration de l'électrolyte est grande. Nous avons fait quelques recherches sur ce phénomène qui semble intéressant au point de vue de la cinétique des deux méthodes de coagulation.

PHYSICOCHIMIE. — *Contribution à l'étude du tartrate de glucinium.* Note de M. **Ivan Peychès**, présentée par M. Ch. Fabry.

Nous avons donné les courbes ([2]) : pouvoir rotatoire - concentration de quelques tartrates alcalinoterreux. Ces courbes. comme celles des tartrates alcalins ([1]). tendent vers le point $[\alpha]_{\infty}^{\mathrm{J}} = 45^{\circ},7$. Par contre. celle du

([1]) Mais elle change toujours la forme. la grandeur et la structure des agrégats qui sont déjà formés. ce que nous expliquerons ailleurs.

([1]) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1600.

([2]) *Journ. de Phys.*, 7e série, **4**, n° **10**. 1933, p. 594.

tartrate de glucinium est absolument en dehors du faisceau des courbes précédentes. Les formules diverses attribuées à ce corps par différents auteurs [(1) à (3)] nous ont incité à reprendre avec soin cette étude.

Des recherches préliminaires nous ayant montré que le pouvoir rotatoire du composé était très grand (10 fois plus que celui de l'acide tartrique), nous avons pu appliquer avec beaucoup de sécurité la méthode des variations continues de Job au pouvoir rotatoire des mélanges : acide tartrique-glucine. L'hydroxyde de glucinium était précipité par l'ammoniaque d'une solution contenant un poids connu de $SO^4Gl, 4H^2O$.

Voici les nombres obtenus avec les mélanges de solution équimoléculaires (C = 0,4 mol/l.) :

N° de la solution	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
TH^2 (ac. tart.) %	100.	75.	50.	37,1	33,3.	30.	0.
$SO^4Gl, 4H^2O$ %	0.	25.	50.	62,9	66,6.	70.	100.
Tube de 20cm (α_j)	1°,73	2°,24	3°,80	4°,51	4°,47	4°,17	
» (α_V)	1,87	2,48₅	4,30	5,17	5,10	4,76	–
» (α_i)	2,06	3,51	7,24	9,11	9	8,41	–

Le maximum d'écart des courbes ainsi obtenues avec la courbe représentant la loi d'additivité correspond à 34 pour 100 TH^2 et 66 pour 100 $SO^4Gl, 4H^2O$ (sensiblement sol. 4). Nous avons étudié la stabilité du composé en appliquant la même méthode à des mélanges non équimoléculaires. Dans tous les cas, nous avons sensiblement 2^{at} de glucinium pour un radical tartrique. Nous écrivons symboliquement $T.Gl^2$.

Il est à remarquer qu'on ne trouve trace sur la courbe, ni du T.Gl d'A. Atterberg (1), ni du $T.Gl^3$ de Rosenheim (2), ni du T^2Gl de G. Calcagni (3). (T. représentant un radical $C^4H^mO^n$).

On trouvera ci-après un tableau résumant diverses propriétés physico-chimiques à 20° C., du corps $T.Gl^2$ préparé à partir des quantités calculées de TH^2 et $Gl(OH)^2$ récemment précipitée.

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, 2e série, **21**, 1874, p. 162, et *Svenska Ak. Handl*, **12**, n° 5, 1873, p. 37.

(2) A. Rosenheim et H. Itzig, *Ber. d. D. chem. Ges.*, **32**, 1899, p. 3424.

(3) *Atti d. R. A. Lincei*, 5e série, **21**, 1912, p. 446.

c en millimol. de TGl^2 par litre.	$[\alpha]^{T--}_{546}$.	$\delta = \frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$.	Λ_c.	pH.	Densité.	n_{578}.	n_{546}.	n_{436}.
1590........	119°,5	2,01	1,4	3,59	1,1720	1,37721	1,37839	1,38536
636........	124	2,01	3,2	3,98	1,0685	1,35192	1,35295	1,35912
255........	127,5	2,02	4,3	4,17	1,0273	1,34136	1,34237	1,34839
133........	128	2,03	5,3	4,24	—	1,33790	1,33894	1,34473
96........	128	2,03	6,0	4,34	1,0102	1,33687	1,33789	1,34376
66........	128	2,02	—	4,35	—	1,33607	1,33711	1,34273
33........	125	2,02	8,2	4,36	—	1,33495	1,33594	1,34172
22,6......	124,6	2,02	8,4	—	—	—	—	—
16,4......	123	2,02	9,5	4,50	—	—	—	—
9,7......	121,5	2,02	—	—	—	1,33439	1,33531	1,34112
5,65......	118,4	2,01	12,4	—	—	—	—	—
1,53......	113,5	2,01	17,5	—	—	—	—	—
0,87......	112	1,88	21,0	—	—	—	—	—
$0,35_3$......	—	—	27,0	—	—	—	—	—
$0,08_8$......	—	—	39,6	—	—	—	—	—
$0,02_2$......	—	—	85,4	—	—	—	—	—

On remarque : un pouvoir rotatoire $[\alpha]^{T--}$ et une dispersion δ élevés et variant très peu avec la concentration, sauf aux grandes dilutions. La bande ou les bandes d'absorption responsables du pouvoir rotatoire sont fortement déplacées vers le visible : dans les mêmes conditions de concentration, d'épaisseur et de durée de pose, TK^2 absorbe à partir de 2300 Å et TGl^2 à partir de 2430 Å. Ces faits sont en accord avec l'hypothèse d'une molécule complexe, fortement déformée d'une manière permanente par au moins 1^{at} de glucinium maintenu par des liaisons non ionisables. En fait, le tableau montre qu'on a affaire à un électrolyte extrêmement faible (Λ équiv $= 1/4\,\Lambda$ mol). Les variations du pH en fonction de la concentration montrent enfin que la conductivité résiduelle doit être la conséquence d'un phénomène d'hydrolyse.

Ces différentes particularités s'expliquent assez bien en admettant que TGl^2 est légèrement hydrolysé en donnant $TGl^{--} + Gl(OH)^{-} + H^{-}$. L'ion complexe TGl^{--}, de pouvoir rotatoire supérieur à celui de TGl^2, participe peut-être aussi à l'hydrolyse, en régénérant un acide tartroglucinique, mais en tout cas doit se détruire en solution extrêmement étendue pour donner l'ion T^{--} de faible pouvoir rotatoire.

Si cette hypothèse est exacte, on doit par addition d'une base forte augmenter la quantité de TGl^{--}, donc exagérer le pouvoir rotatoire, le

maximum étant atteint lorsqu'on a ajouté 1^{at} alcalin pour 1^{mol} de TGl^2; après quoi la destruction du complexe conduira au tartrate alcalin.

C'est effectivement ce que l'on observe, comme le montre le tableau suivant :

1 mol TGl^2 + x mol XOH.	0.	0,8.	1.	1,2.	1,6.	2.
Pour Na	127°	155°	164°	170°	88°	47°,5
Pour NH^4	127°	153°	165°	145°	87°	48°

[Les rotations ont été mesurées sur les liqueurs filtrées dès qu'on a dépassé le pH de précipitation de $Gl(OH)^2$.]

On remarquera que, pour les bases très fortes telles que NaOH (et aussi KOH), le maximum correspond à une quantité de base un peu plus forte que celle que nous prévoyions. Nous pensons qu'une petite quantité doit se fixer sur le radical amphotère Gl(OH)— qui figure dans l'ion complexe.

CHIMIE MINÉRALE. — *Méthode de préparation d'arsenic pur.* Note de M. **André de Passillé**, présentée par M. Delépine.

Différentes méthodes de purification de l'arsenic ont été déjà proposées dont toutes visent à éliminer l'impureté principale, l'antimoine; en dehors de cet élément, les impuretés généralement rencontrées dans l'arsenic sont : le soufre, le phosphore, le bismuth, le fer, le nickel, le plomb, le cuivre. A. de Gramont (1) a déterminé, par analyse spectrale, que l'arsenic le plus pur, libre ou à l'état de sel simple, contenait toujours de l'antimoine et généralement du cuivre, du zinc ou du fer. L'arsenic contient toujours aussi des quantités plus ou moins grandes d'anhydride arsénieux (2).

Les méthodes de sublimation que l'on emploie généralement pour la purification de l'arsenic permettent bien de se débarrasser de la plupart des impuretés, mais n'éliminent pas complètement l'antimoine (3).

J'ai pensé qu'en préparant un arséniate cristallisé et facilement réductible, il serait possible d'éliminer, d'abord par cristallisation fractionnée, la majeure partie des impuretés citées plus haut, puis d'obtenir de l'arsenic

(1) *J. Chim. phys.*, **14**, 1916, p. 336.
(2) A. Bette, *Liebig's Ann.*, **33**, 1840, p. 355.
(3) N. A. Orloff, *Chem. Ztg*, **26**, 1901, p. 290.

chimiquement pur en effectuant ensuite la réduction dans un milieu convenable.

L'arséniate d'ammonium $AsO^4(NH^4)H^2$, dont M. Matignon et moi-même avons donné quelques propriétés [1], semblait toutindiqué étant donné son mode de cristallisation et la façon dont il est décomposé par la chaleur. Ce sel, préparé à partir d'acide arsénique, est purifié par plusieurs cristallisations successives (l'antimoine est ainsi complètement éliminé), et est réduit à haute température dans un courant d'ammoniac.

La réduction est effectuée dans un tube de silice à 1000°C., dans un four électrique. L'arséniate monoammonique, placé dans une nacelle à l'extrémité amont du tube, est chauffé graduellement au moyen d'une grille à gaz et les vapeurs formées entraînées par le courant lent, mais constant, d'ammoniac passent alors au travers du four chauffé à 1000°C. L'arsenic réduit se dépose en aval du four électrique sur les parois refroidies du tube de silice; une partie de l'arsenic est obtenue sous la forme amorphe, dans la section la plus éloignée du four, c'est-à-dire la plus froide (il se forme d'ailleurs, dans cette section du tube, une certaine proportion d'arsenic jaune, mais qui se transforme assez rapidement en arsenic amorphe). La majeure partie de l'arsenic se dépose en formant de gros cristaux, près de l'orifice aval du four.

En réglant convenablement la vitesse du courant de gaz ammoniac, on entraîne assez peu d'anhydride arsénieux; la portion de l'anhydride non réduit se dépose en même temps que l'arsenic amorphe. Le tout est recueilli et l'opération est recommencée. On diminue ainsi chaque fois la proportion d'anhydride arsénieux et l'on s'en débarrasse complètement en quatre opérations.

L'arsenic ainsi obtenu (mélange d'arsenics amorphe et cristallisé) est alors placé dans une ampoule en pyrex que l'on scelle dans le vide. Cette ampoule est placée dans le four chauffé à 500°C. et l'on s'arrange de façon que l'arsenic, qui a été disposé du côté de la pointe de l'ampoule, distille pour venir se condenser à l'autre extrémité en gros cristaux très brillants. On laisse alors refroidir le four jusque vers 300°C., puis on pousse l'ampoule de façon que sa pointe sorte du four. Les dernières traces d'anhydride arénieux viennent se condenser dans cette pointe. Il suffit, après refroissement complet du four, de couper la pointe pour se débarrasser de l'an-

---

(1) C. Matignon et A. de Passillé, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 777.

hydride arsénieux. L'arsenic est alors rapidement mis en ampoule scellée dans le vide.

J'ai vérifié que cette méthode m'avait permis d'éliminer l'antimoine, le fer, le soufre et le phosphore que contenait en proportions variables l'acide arsénique dont je partais.

Les méthodes de contrôle que j'ai utilisées permettent, d'après des mesures faites sur des mélanges où les impuretés ont été ajoutées intentionnellement, de reconnaître moins de 0,002 pour 100 de Sb, moins de 0,0002 pour 100 de Fe, moins de 0,005 pour 100 de S et moins de 0,01 pour 100 de P. Appliquées à l'arsenic que j'avais purifié, elles ont donné des résultats négatifs. Pour pouvoir pousser plus loin la recherche des impuretés, il devenait donc nécessaire d'employer une méthode d'analyse d'une sensibilité plus grande encore que celle des méthodes chimiques utilisées.

M. Bardet a bien voulu contrôler par analyse spectrale le degré de pureté de l'échantillon d'arsenic obtenu dans les conditions précédentes. D'après ses résultats, le spectre d'étincelle de l'échantillon ne donne que les raies de l'arsenic seules et ne laisse voir de trace d'aucune impureté.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Nouvelle réaction de la cantharidine, applicable à son dosage par colorimétrie*. Note [1] de M. **Georges Denigès**, présentée par M. A. Desgrez.

On connaît la pénurie des réactions de la cantharidine parmi lesquelles celle, par exemple, que reproduisent les ouvrages classiques : ébullition de ce composé avec de l'acide sulfurique et projection, dans le liquide, d'un cristal de $Cr^2O^7K^2$ qui y détermine une vive effervescence et produit une masse verte n'offrant aucun caractère de spécificité et même de sensibilité.

En 1923, alors qu'on en était encore réduit, ainsi que l'écrivait Carracido, à procéder par voie biologique pour identifier ce corps, c'est-à-dire à essayer de déterminer sur un animal, la vésication caractéristique, nous avons fait connaître un moyen permettant de caractériser aisément, au microscope, jusqu'à $0^{mg},001$ de cantharidine [2].

La réaction qui va être décrite est d'ordre coloriscopique. Elle repose

(1) Séance du 7 mai 1934.

(2) *Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux*, 61e année, 1923, p. 63.

sur la propriété, non encore signalée, qu'a cette substance de se condenser à chaud, avec le méthanal (formol), en donnant une coloration brune qui peut aller jusqu'au noir intense.

Lorsqu'on veut la réaliser, on met dans un tube à essai en verre pyrex, de 18 à 20^{mm} de diamètre, quelques parcelles de cantharidine, 1 goutte de formol commercial, de préférence dilué au quart, surtout avec les faibles doses, 4 ou 5$^{cm^3}$ d'acide sulfurique concentré pur et l'on chauffe le mélange, en secouant le tube.

Bien avant que le liquide ne bouille, une coloration brune puis noire se développe et s'accroît à mesure que la température s'élève, pour arriver jusqu'à l'ébullition qu'il faut atteindre, mais non faire durer, avec les minimes quantités, particulièrement.

Chauffée seule, dans les mêmes conditions, avec SO^4H^2, la même quantité de cantharidine ne produit qu'une teinte d'un jaune extrêmement léger; quant au formol, il donne, isolément, une coloration faiblement brunâtre, mais qui n'a aucun rapport avec celle que fournit le mélange cantharidine + formol.

La réaction est encore appréciable avec 0^{mg},01 du premier de ces corps. Il est, du reste, indispensable, pour obtenir des résultats indiscutables, d'opérer toujours par comparaison avec une quantité identique d'acide sulfurique et, d'une part, la substance à essayer + 1 goutte de formol; d'autre part, la goutte de formol seule.

En se servant d'une solution acétique titrée de cantharidine (dont 1 goutte [1] représentera, par exemple, 0^{mg},05 de ce produit) avec laquelle on préparera une série de témoins correspondant à 1, 2, ..., *n* vingtièmes de milligramme de ce composé, et un volume fixe de SO^4H^2, on fera, très aisément, des dosages rigoureux de cantharidine, par colorimétrie.

Quand la quantité du produit à doser donne une teinte trop intense pour permettre une comparaison commode, on étend le liquide final de *n* fois son volume d'eau afin de l'éclaircir suffisamment, et l'on a soin de ne pas trop attendre pour faire les comparaisons colorimétriques, la dilution aqueuse mettant le corps brun, formé, sous un état colloïdal, instable, coagulant au bout d'un certain temps.

Si le dosage colorimétrique est précédé d'une caractérisation microchimique (*loc. cit.*) de la substance dans la solution même (chloroformique ou acétique) devant être utilisée pour la détermination quantitative, ce dosage offrira toutes les garanties analytiques voulues.

Il est bien d'autres corps que la cantharidine, notamment les glucides, qui, chauffées *seuls* avec SO^4H^2, donnent une coloration brune plus ou

---

(1) Un compte-gouttes normal donne, environ, 55 gouttes d'acide acétique, au centimètre cube.

moins foncée, mais, comme d'une part cette coloration n'est obtenue, avec la cantharidine, qu'en présence du formol et que, d'autre part, à masse égale, elle est extrèmement plus marquée pour ce principe vésicant que pour les autres corps générateurs de substances brunes, la confusion n'est pas possible.

Cette méthode est directement applicable pour doser la cantharidine dans les insectes vésicants dont la décoction, dans le chloroforme bouillant notamment, permet d'obtenir un liquide à peine coloré, contenant tout le principe actif et pouvant être immédiatement mis en œuvre (évaporation sur lame de verre) pour l'identification par micro-cristalloscopie; et, après évaporation dans le tube à essai, d'une partie aliquote de la solution, pour la détermination quantitative.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'alcoolyse de la triacétine de la glycérine en milieu faiblement alcalin.* Note de M. **E.-M. Bellet**, présentée par M. A. Béhal.

Nous avons montré (¹) que la plupart des éthers-sels en présence d'alcools et en milieu faiblement alcalin subissent une véritable alcoolyse lorsque le poids moléculaire de l'alcool mis en œuvre est inférieur au poids moléculaire de l'alcool de l'éther-sel; les éthers-sels des glycols subissent également des réactions analogues (²).

Continuant cette étude, nous avons recherché qu'elle était l'action de différents alcools à faible poids moléculaire sur la triacétine de la glycérine.

Pour cela nous avons effectué les réactions suivantes :

$21^{cm^3},8$ de triacétine, soit 1/10ᵉ de molécule ont été chauffés 8 heures au bain-marie en vase clos avec 50^{cm^3} d'alcool méthylique et 6^{cm^3} de potasse alcoolique normale, soit 2 pour 100 de la quantité d'alcali théoriquement nécessaire à la saponification totale des trois fonctions éther-sel.

On constate à l'ouverture une forte odeur d'acétate de méthyle. Le tout est distillé lentement à la pression normale et fournit une portion de tête où l'on titre l'acétate de méthyle par saponification avec un excès de potasse alcoolique et un résidu.

La saponification de la portion de tête absorbe $5^{cm^3},8$ de potasse, ce qui, par rapport aux trois fonctions éther-sel de la triacétine, correspond à un rendement de 48,3 pour 100.

(¹) *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 1020; **194**, 1932, p. 1655.

(²) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1506.

Exactement dans les mêmes conditions, l'alcool éthylique conduit à une alcoolyse de l'ordre de 43,2 pour 100 et l'alcool isopropylique à un rendement de 37,6 pour 100, résultats qui constituent une nouvelle confirmation de la règle que nous avons précédemment énoncée.

Nous avons profité de cette étude pour vérifier une observation déjà faite, à savoir que les fonctions éthers-sels d'alcools secondaires étaient plus sensibles à l'alcoolyse que les fonctions d'alcools primaires.

$43^{cm^3},6$ de triacétine, soit $1/5^e$ de molécule, ont été chauffés au bain-marie à la façon habituelle avec 10^{cm^3} d'une solution demi-normale de potasse alcoolique ce qui correspond sensiblement à $1/5^e$ de molécule d'alcool et à 2 pour 100 de la quantité théorique d'alcali.

La réaction terminée, on traite le tout par l'eau et l'éther. On obtient ainsi deux couches : une couche aqueuse qui contient la triacétine non alcoolysée, et une couche éthérée contenant l'acétate d'éthyle et la diacétine.

Or, dans la portion aqueuse, nous avons retrouvé, en effectuant un indice de saponification, une proportion de triacétine correspondant à 55,8 pour 100.

La solution éthérée, séchée et rectifiée a donné :

1° une portion de tête contenant l'éther ordinaire;

2° une portion 45-120° à odeur nette d'acétate d'éthyle;

3° un résidu.

Dans la portion 45-120°, on titre l'acétate d'éthyle à la façon habituelle en chauffant en vase clos avec un excès de potasse alcoolique. On retrouve ici une porportion d'acétate d'éthyle de 42,6 pour 100, c'est-à-dire sensiblement de l'ordre de grandeur de la triacétine décomposée, soit $100 - 55,8 = 44,2$.

Enfin, dans le résidu, on retrouve également la même proportion de diacétine.

Cette expérience montre donc que lorsque la triacétine se trouve en milieu faiblement alcalin, en présence de peu d'alcool, l'alcoolyse s'effectue de préférence sur la fonction éther de l'alcool secondaire et que ce n'est qu'ensuite que les fonctions d'alcools primaires subissent à leur tour l'alcoolyse si la quantité d'alcool en présence le permet.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la phényltriméthylglycérine et sur quelques chlorhydrines de glycérines tétrasubstituées.* Note [1] de M. **Henri Ravier**, présentée par M. Delépine.

Dans le but de généraliser les méthodes de synthèse des glycérines tétrasubstituées de MM. Pastureau et Bernard, j'ai essayé différentes réactions

(1) Séance du 7 mai 1934.

susceptibles de conduire à la phényltriméthylglycérine


$(CH^3)^2.C(OH).CHOH.C(OH)(CH^3)(C^6H^5)$

et à quelques autres glycérines tétrasubstituées.

Phényltriméthylglycérine. — La chlorhydrine de cette glycérine


$(CH^3)^2.C(OH).CHCl.C(OH)(CH^3)(C^6H^5)$

n'a pu être obtenue par fixation de l'acide hypochloreux sur la double liaison du phénylméthylpenténol $(CH^3)^2.C=CH.C(OH)(CH^3)(C^6H^5)$.

J'ai obtenu cet alcool par deux procédés différents : action du bromure de phénylmagnésium sur l'oxyde de mésityle et action du bromure de méthylmagnésium sur la cétone de Darzens $(CH^3)^2.C=CH-CO-C^6H^5$.

Il bout à 95-96° sous 9mm, densité à 20° : $d^{20}=0,9846$; indice de réfraction à 20° : $n_D^{20}=1,534$; RM_D trouvée, 55,55 ; calculée, 55,27. Il est peu stable et tend à se déshydrater pour donner le carbure diéthylénique


$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=CH-C\!\!<\!\!\begin{matrix}/\!\!/CH^2\\ \backslash C^6H^5\end{matrix}$$

que j'ai obtenu par action de l'acide oxalique sur l'alcool. Ce carbure bout à 77-80° sous 10mm, $d^{20}=0,9235$; $n^D_{20}=1,547$; RM_D trouvée, 54,19 ; calculée, 53,26. La fixation de l'acide hypochloreux sur l'alcool non saturé conduit à la chlorhydrine non saturée $(CH^3)^2.C.CHCl.C(C^6H^5)=CH^2$, Eb_9 : 115-117° (Cl pour 100 trouvé, 17,17 ; calculé, 16,85) ; $n_D^{20}=1,54$; $d^{20}=1,09$; RM_D trouvée, 60,6 ; calculée, 60,2.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle donne avec un assez bon rendement la chlorhydrine de la phényltriméthylglycérine qui s'extrait par l'eau bouillante : cristaux fondant à 91°. (Cl pour 100 trouvé 15,18 ; calculé 15,53.) La saponification de cette chlorhydrine étant très laborieuse, j'ai essayé d'obtenir la phényltriméthyglycérine directement par action du bromure de phénylmagnésium (3 mol) sur le triméthyltriose $(CH^3)^2.C(OH).CHOH.CO.CH^3$, que j'ai pu obtenir abondamment par action du permanganate sur l'oxyde de mésityle en solution acétonique, suivant le procédé de Harries et Pappos. La réaction se fait bien et l'on obtient, après plusieurs reprises par l'eau, la phényltriméthylglycérine. Le corps reste assez longtemps en surfusion et finit par cristalliser. Les cristaux fondent à 74° et donnent à l'analyse (C pour 100 trouvé 68 ; calculé 68,57 ; H pour 100 trouvé 8,3 ; calculé 8,57).

Chlorhydrines des n-propyl et n-butyltriméthylglycérines. — J'ai pu obtenir

ces chlorhydrines par action des bromures de *n*-propyl et de *n*-butylmagnésium sur la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle. Ces deux substances sont liquides.

La première bout à 119-120° sous 10mm; densité à 20° 1,061; $n^{D}_{20} = 1,467$. RM_D trouvée, 50,85; calculée, 50,51. (Cl pour 100 trouvé, 18,08; calculé, 18,25.)

La deuxième bout à 129-130° sous 9mm; densité à 20° 1,041; $n^{20}_{D} = 1,468$. RM_D trouvée, 55,65; calculée 55,11. (Cl pour 100 trouvé 16,84; calculé 17,02.)

J'ai pu également obtenir ces deux chlorhydrines, mais avec un rendement moindre, par action de l'acide hypochloreux sur les alcools non saturés


$(CH^3)^2.C = CH.C(OH)(CH^3)(C^3H^7)$ et $(CH^3)^2.C = CH.C(OH)(CH^3)(C^4H^9)$,

qui se préparent par l'action des magnésiens correspondants sur l'oxyde de mésityle.

La saponification de ces chlorhydrines par les moyens habituellement employés conduit aux glycides correspondants dont l'hydratation est ensuite fort laborieuse.

Diméthyldiéthylglycérine $(CH^3)^2.C(OH).CHOH.C(OH)(C^2H^5)^2$. — J'ai préparé la chlorhydrine de cette glycérine par action du bromure d'éthylmagnésium sur l'éther : $(CH^3)^2.C(OH).CHCl.COOC^2H^5$, obtenu par Darzens en condensant le dichloracétate d'éthyle avec l'acétone sous l'influence de l'amalgame de magnésium. Cet éther correspond au produit de la fixation de l'acide hypochloreux sur l'éther diméthylacrylique


$$(CH^3)^2.C = CH.COOC^2H^5.$$

La chlorhydrine de la diméthyldiéthylglycérine bout entre 119 et 123° sous 10mm et cristallise immédiatement. Les cristaux fondent à 78° après recristallisation dans l'alcool (Cl pour 100 trouvé, 17,72; calculé, 18,2). Le rendement de l'opération est d'environ 20 pour 100.

Le carbonate de potassium saponifie cette chlorhydrine. Le produit de la réaction desséché dans le vide est repris par l'alcool-éther qui abandonne par évaporation un liquide sirupeux qui cristallise au bout d'un mois en fines aiguilles fondant à 91°.

La chlorhydrine traitée au sein de l'éther anhydre par la potasse fondue et pulvérisée donne après agitation et séparation un liquide incolore mobile qui doit constituer le glycide correspondant.


$d^{20} = 0,9167$; n^{20}_{D}, 1,436; RM_D trouvée, 45; calculée, 44,63.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du moment électrique sur le nombre de molécules de base fixées par un sel.* Note de M. A. **Ablov**, présentée par M. Delépine.

D'après la théorie électrostatique de la valence, la force de liaison entre le cation métallique et une molécule dipolaire est une fonction de la somme des moments : permanent et induit ([1]). Pour les anilines, molécules dipolaires, on peut admettre que le moment induit (dans le groupe amino par le cation) a presque la même valeur, que le noyau benzénique soit substitué ou non. En ce qui concerne le moment permanent de ces molécules, il varie. J. W. Williams ([2]) a montré que le moment permanent d'un dérivé benzénique peut être calculé approximativement en supposant pour chaque groupe substitué dans le noyau, un moment partiel dirigé vers le centre du noyau, ayant les valeurs : pour le groupe NH^2, $+1,5$; CH^3, $+0,4$; OCH^3, $-1,2$; Cl, $-1,5$ et Br, $-1,5$.

On peut prévoir que le moment partiel positif d'un substituant en position para par rapport à NH^2 affaiblit la force d'attraction entre la molécule de base et le cation; tandis que dans la position ortho il l'augmente; par contre, un substituant négatif agirait en sens inverse : dans la position para par rapport au groupe amino, il renforcerait la liaison entre le cation central et la base; en position ortho, il la diminuerait.

Pour pouvoir nous rendre compte si ces prévisions théoriques sont en concordance avec l'expérience, nous avons comparé les produits obtenus par addition des anilines substituées avec un sel. Nous avons choisi comme sel métallique le trichloroacétate de nickel, parce que nous avons constaté que dans ce sel l'anion ne possède pas d'affinité spécifique pour le cation ([3]).

Nous avons trouvé que ce sel donne avec les bases des produits d'addition comme nous l'avions prévu plus haut.

Ainsi l'aniline ($\mu = 1,51$) ([4]) et les trois toluidines ($\mu = 1,58$; $1,44$ et $1,31$)

([1]) Van Arkel et de Boer, *Chemische Bindung*, Leipzig, 1931, p. 169.

([2]) *Physik. Ztschr.*, 29, 1928, p. 683; Debye, *Polare Molekeln*, Leipzig, 1929, p. 65.

([3]) Dans un article qui paraîtra dans le *Bull. Soc. chimique*.

([4]) Les valeurs de μ sont multipliées par 10^{18}; elles sont extraites des travaux de Tiganik, *Z. physik. Ch.*, (B), 14, 1931, p. 140, et de Donle et Gehokens, *Z. physik. Ch.*, (B), 18, 1932, p. 316.

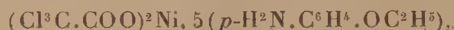
donnent toujours avec le trichloroacétate de nickel les tétrammines correspondantes $(Cl^3C.COO)^2Ni$, $4H^2N.C^6H^5$, $-4(o\text{-}H^2N.C^6H^4.CH^3)$, H^2O, $-4(m\text{-}H^2N.C^6H^4.CH^3)$ et $-4(p\text{-}H^2N.C^6H^4.CH^3)$.

Le moment du méthyle étant très faible par rapport à celui du groupe amino, son influence ne se ressent pas.

De même l'*o*-anisidine ($\mu = 1{,}5$) et la *p*-anisidine ($\mu = 1{,}8$) forment avec le trichloroacétate de nickel les tétrammines


$$(Cl^3C.COO)^2Ni,\quad 4(o\text{-}H^2N.C^6H^4.OCH^3)\quad \text{et}\quad 4(p\text{-}H^2N.C^6H^4.OCH^3),$$

quoique le moment du groupe OCH^3 soit relativement grand par rapport à celui du groupe amino. Parmi les phénétidines, dont les moments électriques doivent être presque les mêmes que ceux des anisidines, le dérivé ortho forme une tétrammine $(Cl^3C.COO)^2Ni$, $4(o\text{-}H^2N.C^6H^4.OC^2H^5)$, tandis que le dérivé para donne une pentammine


$$(Cl^3C.COO)^2Ni,\ 5(p\text{-}H^2N.C^6H^4.OC^2H^5),$$

quoique le volume moléculaire de la *p*-phénétidine soit plus grand que celui de la *p*-anisidine.

Le chlore et le brome ont des moments électriques négatifs du même ordre de grandeur que celui du groupe amino : on pourrait s'attendre à voir ici l'influence de la position des substituants. En effet, la *p*-chlor ($\mu = 2{,}97$) et la *p*-bromaniline ($\mu = 2{,}99$) donnent avec le trichloroacétate de nickel des hexammines $(Cl^3C.COO)^2Ni$, $6(p\text{-}H^2N.C^6H^4Cl)$ ou $6(p\text{-}H^2N.C^6H^4Br)$, la méta ($\mu = 2{,}66$) et l'ortho-chloraniline ($\mu = 1{,}77$) seulement les triammines $(Cl^3C.COO)^2Ni$, $3(m\text{-}H^2N.C^6H^4Cl)$, H^2O ou $3(o\text{-}H^2N.C^6H^4Cl)$, tandis que la *m*-bromaniline ($\mu = 2{,}65$) donne une tétrammine $(Cl^3C.COO)^2Ni$, $4(m\text{-}H^2N.C^6H^4Br)$, H^2O.

Dans ce dernier cas, le grossissement de volume du substituant (le brome par rapport au chlore) produit aussi l'augmentation du nombre de molécules de base additionnées, comme dans le cas du *p*-phénétidine.

Nous avons préparé aussi les produits d'addition de ces bases avec le dichloroacétate de nickel et nous avons constaté que l'aniline, la *m*-toluidine et la *p*-toluidine donnent les tétrammines : $(Cl^2CH.COO)^2Ni$, $4(H^2N.C^6H^5)$, $-4(m\text{-}H^2N.C^6H^4CH^3)$, et $-4(p\text{-}H^2N.C^6H^4.CH^3)$, mais avec l'*o*-toluidine on n'obtient pas de produit d'addition, probablement à cause de l'empêchement stérique. L'*o*-anisidine fournit une diammine $(Cl^2CH.COO)^2Ni$, $2(o\text{-}H^2N.C^6H^4.OCH^3)$, $\frac{1}{2}H^2O$, tandis que l'*o*-phénétidine donne une tétramine $(Cl^2CH.COO)^2Ni$, $4(o\text{-}H^2N.C^6H^4.OC^2H^5)$.

La *p*-chloraniline donne une pentammine



$$(Cl^2CH.COO)^2Ni,\ 5(p\text{-}H^2N.C^6H^4Cl),$$

mais la *p*-bromaniline donne une hexammine — $6(p\text{-}H^2N.C^6H^4Br)$. Dans ce dernier cas, on voit de nouveau que l'augmentation de volume du substituant fait élever le nombre de molécules de base additionnées.

Comme on voit, le dichloroacétate de nickel fixe un nombre plus petit de molécules d'*o*-anisidine et de *p*-chloraniline que le trichloracétate. Ce fait peut être expliqué très facilement, en tenant compte que l'affinité spécifique de l'anion du dichloroacétate est plus grande que celle de l'anion du trichloroacétate.

Tous les produits d'addition décrits ont été obtenus par évaporation à l'air des solutions concentrées alcooliques des constituants.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des sulfures organiques.* Note de MM. **C. Lefèvre** et **Ch. Desgrez**, présentée par M. A. Desgrez.

Nous avons signalé [1] que l'action du soufre sur des corps appartenant à la série aromatique permet d'obtenir, dans certaines conditions, des mono et bisulfures d'amines et de phénols.

Nous avons indiqué la préparation générale de ces corps et leurs principales propriétés.

Quelques-uns d'entre eux doivent faire l'objet d'une description spéciale.

Bisulfure d'aniline. — Il se prépare en chauffant à 140°, dans un ballon à reflux, 2 parties d'aniline, 1 partie de soufre, 2 parties de glycérine et 3 parties de carbonate de plomb. On épuise la masse noirâtre par l'alcool bouillant, on distille et l'on chauffe le résidu au bain-marie pour chasser l'aniline non entraînée. On redissout la masse dans un mélange d'alcool et d'éther éthylique, puis on ajoute SO^4H^2 dilué pour obtenir un sulfate qui cristallise. On le purifie par recristallisation dans l'alcool et, de sa solution aqueuse alcalinisée, on en retire la base qui est presque insoluble dans l'eau. C'est une poudre cristalline blanchâtre, fusible à 106°.

L'acide nitrique étendu transforme ce bisulfure, par scission de la molécule, en acide para-amino-benzène sulfonique. Cette réaction, rapprochée de l'analyse élémentaire, conduit à la formule



$$\underset{(1)}{H^2N} - C^6H^4 - \underset{(4)}{S} - \underset{(4)}{S} - C^6H^4 - \underset{(1)}{NH^2}.$$

---

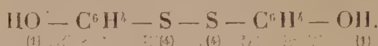
(1) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1432.

Monosulfure d'aniline. — Ce corps a été préparé par Hofmann en partant du chlorhydrate d'aniline (¹).

Nous l'avons obtenu en chauffant, à 180°, le mélange qui nous avait servi à la préparation du bisulfure d'aniline. Dans l'extraction de la base, nous avons remplacé SO^4H^2 par HCl, le chlorhydrate cristallisant facilement. Le rendement est inférieur au précédent.

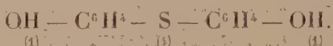
Disulfure de phénol. — On chauffe, à 120°, 2 parties de phénol, 1 partie de soufre et 5 parties d'une solution glycérinée de carbonate de sodium à 25 pour 100. La masse est reprise par l'eau chaude, puis précipitée par HCl. Le bisulfure est redissous dans l'alcool. C'est une poudre cristalline, se colorant facilement à l'air humide comme les phénols, peu soluble dans l'eau, fusible à 116°.

L'oxydation nitrique conduit à l'acide paraphénolsulfonique, ce qui, avec l'acétylation et l'analyse élémentaire, donne la formule



$$\underset{(1)}{HO} - C^6H^4 - \underset{(4)}{S} - \underset{(4)}{S} - C^6H^4 - \underset{(1)}{OH}.$$

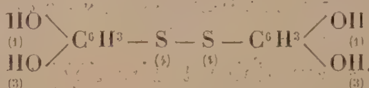
Monosulfure de phénol. — La réaction se passe comme la précédente, mais il faut chauffer à 180°. Le rendement est moins bon. Point de fusion : 95°. Formule :



$$\underset{(1)}{OH} - C^6H^4 - \underset{(4)}{S} - C^6H^4 - \underset{(1)}{OH}.$$

Bisulfure de résorcine. — Il peut s'obtenir, comme le bisulfure de phénol, en chauffant entre 100 et 120°. Le milieu aqueux, à 100°, donne un bon rendement.

Ce produit se décompose sans fondre. L'oxydation nitrique conduit à l'acide pararésorcinosulfonique, ce qui, avec l'acétylation et l'analyse élémentaire, donne la formule



$$\begin{matrix}\underset{(1)}{HO} \\ \underset{(3)}{HO}\end{matrix}\Big> C^6H^3 - \underset{(4)}{S} - \underset{(4)}{S} - C^6H^3 \Big< \begin{matrix}\underset{(1)}{OH} \\ \underset{(3)}{OH}.\end{matrix}$$

Monosulfure de résorcine. — Il s'obtient comme le monosulfure de phénol.

Sulfures de pyrogallol. — Ces produits se préparent comme les précédents. La réaction commence à 80°.

Autres sulfures phénoliques. — Le gaïacol, le naphtol et le bornéol se conduisent comme le phénol en présence du soufre. Les rendements sont moins bons.

Bisulfure d'acide salicylique. — Ce corps, décrit par Heyden (²) sous le nom d'acide dithiosalicylique, peut se préparer, par notre méthode générale, en chauffant à 145°.

Disulfure d'acide gallique. — On l'obtient en chauffant vers 115°.

La sulfuration des phénols est d'autant plus facile que le corps considéré contient plus de groupements hydroxylés dans sa molécule.

(¹) *Ber. d. chem. Ges.*, 27, 1894, p. 2807.
(²) Brevet allemand 46413.

L'étude de l'action du soufre sur les amines et les phénols contenant des groupements carbonylés CO, carboxylés CO.OH ou sulfonés $SO^2.OH$, montre que ces groupements diminuent l'affinité de la molécule initiale, amine ou phénol, vis-à-vis du soufre. En pareil cas, la réaction se fait à une température plus élevée et le rendement est diminué.

Nous n'avons constaté aucune action du soufre, dans nos conditions d'expérience, sur les corps ne renfermant que des groupements carbonylés, carboxylés, carbamidés, sulfonés ou sulfamidés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation d'aldéhyde formique dans l'oxydation de l'alcool éthylique.* Note [1] de M. **Michel Flanzy**, transmise par M. Paul Sabatier.

La formation d'aldéhyde formique dans l'oxydation de l'alcool éthylique a été signalée, en particulier par E. Voisenet [2], L. O. Wright [3] et moi-même [4]. J'ai tenu à en préciser les conditions et montrer la généralité de cette formation à partir de divers systèmes oxydants; en particulier, à partir des diverses méthodes d'oxydation utilisées pour la caractérisation de CH^3OH en présence de C^2H^5OH. Tous les essais ont été faits avec des solutions pures de C^2H^5OH rigoureusement exemptes de CH^3OH.

Mélanges manganiques. — Aux températures voisines de 100°, et pour une concentration très élevée d'acide phosphorique ou sulfurique, il y a formation de traces de formol, plus abondantes avec ce dernier acide. Aux températures modérées, et pour des concentrations quelconques de réactif, cette formation n'a pas lieu.

Eau oxygénée. — En milieu sulfurique et en présence de sel ferreux, la réaction est normale; il n'y a jamais formation de HCOH. Mais en milieu fortement ammoniacal, la formation de HCOH est constante. Par addition de tournure de cuivre, la quantité de HCOH formé est plus abondante. En milieu alcalin, mais sans NH^4OH, il y a formation de HCO^2H. La formation de HCOH est plus importante à partir des dérivés de C^2H^5OH : l'éthylamine et l'iodure d'éthyle; en versant sur 1^{cm^3} de C^2H^5I, 100^{cm^3} de

(1) Séance du 7 mai 1934.

(2) *Comptes rendus*, **150**, 1910, p. 40.

(3) *Ind. and Eng. Chem.*, **19**, 1927, p. 750-752.

(4) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 94.

H^2O^2 à 10 pour 100, 2^g de tournure de cuivre et 5^{cm^3} de NH^4OH à 22° B., il se produit une vive réaction avec formation constante de HCOH. Sans NH^4OH, la réaction est beaucoup plus lente, et HCOH n'apparaît qu'à l'état de traces. Avec l'éthylamine, l'ammoniaque est sans effet; mais le cuivre augmente la proportion de HCOH.

Persulfates. — Aux températures voisines de 100° et sous une forte concentration de sel et de SO^4H^2, il se produit des traces de formol. Aux températures modérées et pour de faibles concentrations d'oxydant, cette formation n'a pas lieu. Mais, dans les mêmes conditions opératoires l'éthylamine donne des traces de HCOH.

Oxygène catalytique. — Un mélange d'air et de vapeurs alcooliques au contact d'amiante chargée d'oxyde de cuivre (chauffée à 300°) dégage une quantité importante de HCOH. Dans un essai où l'amiante était contenue dans un tube de verre de 4^{mm} de diamètre intérieur placé dans le bloc Maquenne, j'ai obtenu 20^{mg} de HCOH à partir de 80^{mg} de C^2H^5OH.

Mélange sulfochromique. — Aux températures voisines de 15°, il ne se forme jamais de HCOH, quelles que soient les concentrations des réactifs; il en est de même aux températures voisines de 60°, si la concentration de l'alcool est plus élevée que la concentration en oxygène actif; aux températures voisines de 100°, la formation de HCOH est générale, et d'autant plus importante que la concentration en oxygène actif est supérieure à la concentration en C^2H^5OH. Quand ce rapport est inversé, il s'en forme des traces au début de l'oxydation seulement.

Dans un essai, 25^{cm^3} d'une solution de $Cr^2O^7K^2$ à 35^g par litre, portés à l'ébullition dans un ballon de 100^{cm^3}, reçurent goutte à goutte une solution alcoolique formée par 5^{cm^3} de C^2H^5OH à 1 pour 100 et 4^{cm^3} de SO^4H^2 à 50 pour 100. Je recueillis 5^{mg} de HCOH.

A la suite d'une étude systématique de l'oxydation sulfochromique, j'ai constaté que si l'oxydation s'amorce d'abord à froid, on peut la poursuivre en élevant la température jusqu'à 100°, sans qu'il y ait formation de HCOH. Cette observation capitale démontre qu'indépendamment de la composition de tout système oxydant l'oxydation semble subir à l'origine une certaine « orientation ». Celle-ci est normale si l'oxydation est modérée; elle devient en partie anormale si l'oxydation s'effectue avec un grand excès d'oxydant et à température élevée; et pour des concentrations identiques en oxygène actif les mélanges oxydants agissent dans le sens de cette anormalité avec des intensités différentes. Dans tout système oxydant il faut donc considérer : 1° la concentration en oxygène actif indépendante du système et agissant

suivant la loi d'action de masse; 2° l'énergie de cet oxygène variable d'un système à l'autre et qui différencie les oxydants doux des oxydants forts.

La formation de HOCH est à rapprocher des faits suivants : 1° la présence d'alcool vinylique dans les solutions de CH^3COH (1); 2° le dégagement constant de HCOH dans l'oxydation violente des composés organiques renfermant le radical — CH OH — (2).

On peut penser : 1° qu'il se forme successivement ou simultanément de l'aldéhyde acétique et de l'alcool vinylique comme premiers termes d'oxydation de C^2H^5OH; 2° que sans préciser le mécanisme intime de l'oxydation, il se forme $CH^2=O$ par fixation d'un atome d'oxygène sur $CH^2=CHOH$. Le radical CHOH libéré s'isomérise pour donner HCOH. On obtient ainsi 2^{mol} de HCOH. Celles-ci oxydées à leur tour donnent régulièrement HCO^2H puis CO^2. La formation de CO^2 signalée par Nicloux (3) est ainsi parfaitement établie.

Quel que soit l'oxydant utilisé ces résultats démontrent l'extrême généralité de la formation de HCOH à partir de C^2H^5OH, dans certaines conditions opératoires.

Aussi la présence de HCOH dans de tels systèmes n'est pas toujours corrélative de la présence initiale de CH^3OH; par suite, l'interprétation de résultats basés sur cette corrélation présumée doit se faire avec une extrême circonspection. Il n'en est rien s'il s'agit de méthodes à système oxydant très modéré, agissant à froid : c'est le cas de la méthode d'oxydation que nous avions établie, M. Semichon et moi (4).

MINÉRALOGIE. — *Observations sur la composition chimique des palygorskites.* Note (5) de Mlle **Simonne Caillère.**

Le nom de *palygorskites* a été appliqué, dans un sens trop général, aux minéraux possédant un même faciès et appelés par les anciens minéralogistes lièges, cuirs et cartons de montagnes. Tous ces silicates se présentent en masses blanches, feuilletées, plus ou moins fibreuses et flexibles,

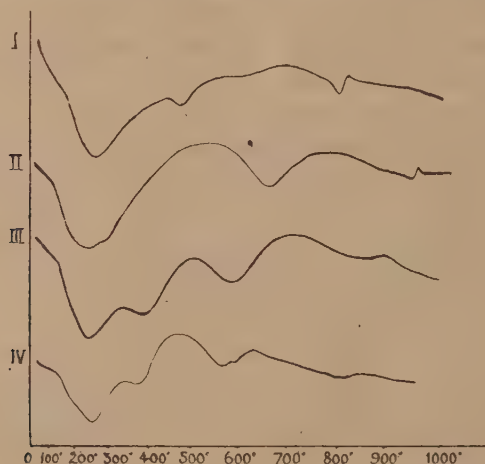
---

(1) Svend Aage Schou, *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 1452.
(2) L. Semichon et M. Flanzy, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1827 et 2063.
(3) *B. S. Ch. Biol.*, **13**, 1931, p. 864.
(4) *Ann. Fals. Fraudes*, **24**, 1931, p. 80.
(5) Séance du 7 mai 1934.

dont les propriétés physiques, délicates à déterminer, peuvent difficilement servir de base à une classification. Les densités sont voisines et la structure microscopique se résout toujours en un enchevêtrement de fibres cristallines, parfois d'une extrême finesse (diamètre inférieur à $0^{mm},003$). Malgré ces caractères communs, M. Fersmann [1] a montré que ces lièges, cuirs et cartons de montagnes pouvaient appartenir à des espèces différentes (palygorskites véritables, sépiolites, trémolites).

En utilisant l'analyse chimique et l'étude thermique différentielle, faite à l'aide du dispositif Saladin-Le Chatelier, j'ai pu constater que ce faciès est commun à un beaucoup plus grand nombre d'espèces. En effet parmi les *palygorskites* de la collection du Muséum j'ai pu distinguer :

1° *Des serpentines.* — A ce premier groupe appartient un échantillon du Saint-Gothard, dont la composition chimique (1) et la courbe d'analyse



thermique sont caractéristiques des antigorites α [2]. Des résultats identiques ont été obtenus avec un minéral de Johangeorgenstadt (Saxe).

2° *Des sépiolites.* — C'est le cas du minéral du Mont Bity (Madagascar) dont l'analyse (2) et la courbe (I) de déshydratation sont celles d'une

(1) *Mémoire Acad. Sc. Saint-Pétersbourg.* 8e série. *Classe Physico-Mathématique*, **22**, II, 1913, p. 80, 82, 270.

(2) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1354.

sépiolite typique. Une courbe identique présentant les trois crochets endothermiques à 150°, à 440° et à 800° a été fournie par les échantillons de Portsoy, de Vallecas et de Dehrio (Chili).

3° *Des argiles.* — A ce type il faut rapporter la « palygorskite » de la Rochette près Allevard (Isère). Ce minéral se présente sous deux aspects : l'un jaunâtre (3), l'autre blanc verdâtre (4) dont les compositions très voisines se rapprochent beaucoup de celle d'une argile. Il possède la propriété de se gonfler beaucoup dans l'eau et prend alors l'aspect d'une masse de gélatine. La courbe d'analyse thermique (II) est analogue à celle de la termiérite et présente outre le départ de l'eau hygroscopique un crochet endothermique vers 550° et une légère inflexion exothermique vers 960° caractéristiques des argiles kaoliniques.

4° *Des palygorskites véritables.* — Ce sont des silicates hydratés d'aluminium et de magnésium (5, 6, 7). Les courbes de ces trois échantillons de Kadainsk (Sibérie) (5), de Nijni Novgorod (6) et du Vigan (Gard) (7, IV) possèdent les mêmes particularités et sont identiques à celles des palygorskites de Mevatanana (Madagascar) (III), de M' Fouati (Moyen Congo), d'Odivellas (Portugal), et de Gorbatov. Elles possèdent trois crochets endothermiques à 150°, à 340° et à 520° et parfois de très faibles inflexions à 800° et vers 920°. L'interprétation de ces résultats est délicate et peut être faite à l'aide de deux hypothèses :

a. Celle de M. Fersmann qui consiste à envisager ces minéraux comme résultant de la combinaison de *m* molécules de sépiolite $H^8Mg^2Si^3O^{12}$ avec *n* molécules de paramontmorillonite $H^4Al^2Si^4O^{13} + 3H^2O$. Cette hypothèse permet d'expliquer l'analogie des courbes entre elles mais ne concorde qu'imparfaitement avec les résultats de l'analyse chimique.

b. Considérer les palygorskites comme des mélanges physiques de deux minéraux. Cette deuxième hypothèse donne une meilleure interprétation des analyses chimiques mais ne s'applique qu'avec difficulté à la forme des courbes. En effet, il est possible de rapporter le crochet à 520° à la déshydratation du composé argileux, qui serait d'ailleurs une kaolinite et non une montmorillonite. Quant à l'inflexion à 340°, elle devrait être caractéristique du silicate magnésien qu'il est difficile d'identifier à la sépiolite car j'ai toujours constaté que la température de déshydratation (donnée par l'analyse thermique) de ce dernier minéral est un peu plus élevée.

Une étude plus complète de la déshydratation de ces minéraux permettra peut-être de choisir entre ces deux interprétations.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
SiO^2	40,41	52,77	45,20	46,17	46,67	51,17	61,94
Al^2O^3	0,29	0,90	30,05	29,43	9,84	13,73	10,64
Fe^2O^3	0,77	3,70	1,07	0,59	0,98	1,55	3,77 (Fe²O³ + FeO)
FeO	0,50	0,31	0,20	0,15	1,22	0,31	
CaO	0,80	0,54	4,62	3,20	8,36	2,89	2,44
MgO	39,70	21,45	0,34	0,45	8,94	6,40	3,33
K^2O	–	–	0,33	0,92	–	–	–
Na^2O	–	–	2,83	3,81	–	–	–
H^2O-	2,41	10,80	9,72	9,23	8,29	10,29	6,97
H^2O+	14,68	9,73	6,04	5,59	15,84	13,24	10,44
	99,56	100,20	100,40	99,54	100,14	99,65	99,53
Densités	2,383	2,21	2,36		2,29	2,30	–
Indices	–	$n'_p=1,4997$	$n=1,5499$		–	–	$n'_g=1,53$

GÉOLOGIE. — *Primaire et Crétacé entre le Tibesti et l'Aïr.* Note de MM. **Raymond Furon** et **Conrad Kilian**, présentée par M. L. Cayeux.

Le rôle joué par les sédiments primaires entre le Tibesti et l'Aïr n'a pas été mis suffisamment en lumière, particulièrement dans le Kaouar.

La falaise de Bilma, haute de 150^m environ, a été généralement considérée par les auteurs comme crétacée. D'après les récits des explorateurs, elle semble analogue à celle de Djado, dont elle pourrait bien n'être que la continuation (R. Chudeau et E. Suess). La situation du piton de Kaou Tilo par rapport à la montagne de Bilma paraît comparable à celle du Sidi Kao et de la montagne de Djado et à celle du Kao Karama et du plateau de Manguéni [1] vus par l'un de nous (C. K.). Or, ces falaises et témoins sont formés de grès primaires. Notre comparaison se trouve étayée par l'examen d'un échantillon provenant de la falaise de Bilma (Muséum, Collection Rottier) : un grès blanc à ciment siliceux, tout à fait identique à ceux rencontrés (C. K.) dans les contreforts du Zergamouchi, plateau primaire dominant au SW, le Madama, en direction d'Afunki. D'autre part, la hauteur même de la falaise paraît exclure l'hypothèse qu'elle soit composée des grès de base de la série crétacée; dans les

(1) Nous appelons plateau de Manguéni ce que les Tédagouna appellent ainsi, c'est-à-dire seulement l'élément tabulaire que draine le Manguéni au voisinage du point d'eau temporaire du même nom (C. K.).

falaises de la bordure méridionale de l'Aïr, l'épaisseur de ces grès ne dépasse guère 50^{m}, encore sont-ils rares, tendres et mêlés de formations argileuses.

Le Crétacé occupe les régions s'étendant au bas des falaises primaires. Il a été lui-même érodé jusqu'à mettre parfois à nu des argiles salifères situées à la base du Crétacé, qui constitueraient l'élément originel du sel du Kaouar.

Le Crétacé semble l'élément dominant de tous les bas pays situés autour du Kaouar et notamment former le fond du bassin synclinal du Tafassasset Sud, au nord de Fachi, à l'ouest de la crête paléozoïque d'Achegour. Nous pouvons l'affirmer pour le Ténéré en signalant la découverte par le commandant Wauthier d'un fragment de *Neolobites* (Cénomanien) (¹), à rapprocher de celle d'*Exogyra olisiponensis* (Cénomanien supérieur ou Turonien) publiée par l'un de nous (R. F.) (²), entre Chirfa et Tifla. Rappelons l'observation de Rohlfs (³), indiquant des empreintes d'Ammonites au sud de Bilma (Turonien ?) et la découverte par Monteil (⁴) de *Nœtlingia Monteili* (Sénonien). S'il existe de l'Eocène marin, il est intimement lié au Crétacé supérieur comme au Soudan. Il faut remarquer que les découvertes de Rohlfs et de Monteil, au moins, ont été faites au long des pistes du Kaouar, lesquelles, étant donné leur importance et les descriptions des voyageurs, ne sont certainement pas sur les hauteurs.

De même, vers l'ouest, le nord et le nord-est de Kaouar, les reliefs les plus saillants paraissent être constitués par du Primaire et sont ennoyés vers leur base (quand l'érosion ne les en a pas dépouillés) par des formations crétacées. Sous le Crétacé, le substratum précambrien peut même apparaître localement par exhumation de la topographie antecénomanienne. Le Tertiaire et le Quaternaire continentaux peuvent naturellement masquer le fond structural essentiel.

Dans le vaste ensellement de formations primaires séparant les deux pays cristallins précambriens du Tibesti et du Massif central saharien (et son apophyse nord-est de Djado), ce régime se traduit par des sortes d'archipels d'îlots primaires émergeant d'un fond crétacico-tertiaire. L'un

---

(¹) Ce document a été confié au Trocadéro, par le commandant Wauthier, pour l'Exposition du Sahara.

(²) R. Furon, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1033.

(³) *Petermann's Mitt. Ergänzung*, 1868, H. 25.

(⁴) A. de Lapparent, *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 388.

de ces archipels s'étend de la montagne de Djado au Tibesti, un second, entre les Monts dits de Tummo (Nord-Sud) et le Tibesti également.

MM. H. Douvillé et J. Tilho ont récemment repris l'hypothèse d'une communication marine entre la zone du Tchad et la Tripolitaine au Crétacé ([1]). C'est au travers de ces archipels qu'ont peut-être existé de telles communications entre la Libye et les régions soudanaises. Le bas pays de Madama (argiles rouges, parfois gypsifères et grès friables ocrés ou citrins, crétacico-tertiaires) ne paraît pas mener à un passage vers le Nord, par son diverticule de Tummo (C. K.).

Une reconnaissance géologique de la région d'Afafi permettrait de compléter très heureusement les données nouvelles que nous venons d'exposer.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Au sujet d'une discussion théorique sur la distribution de l'ozone dans l'atmosphère et l'*Umkehreffekt. Note de M. J. **Gauzit**, présentée par M. Ch. Fabry.

Deux méthodes très différentes sont utilisées pour étudier la répartition de l'ozone dans l'atmosphère : d'une part la visée directe du Soleil, d'autre part la méthode du ciel bleu, imaginée par Cabannes et Dufay ([2]). On sait que l'étude du spectre de la lumière diffusée par le ciel a montré l'existence d'un fait inattendu, découvert par P. Götz ([3]) et appelé par celui-ci *Umkehreffekt :* si l'on étudie dans la lumière diffusée par le ciel au zénith les intensités I et I′ de deux radiations de longueurs d'onde λ et λ', l'une λ fortement absorbée par l'ozone, l'autre λ' faiblement absorbée, la quantité $\log I/I'$ varie avec la hauteur du Soleil et passe généralement par un *minimum* pour une hauteur de 5° environ. On a interprété cet effet en admettant que, lorsque le Soleil approche de l'horizon, une portion importante de la lumière est diffusée par la très haute atmosphère, soit à l'intérieur et au-dessus d'une distribution étendue d'ozone [D. Chalonge ([4])], soit même au-dessus d'une simple couche [Götz ([5])]; dans les deux hypo-

---

([1]) *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 1012.
([2]) *J. de Phys.*, 6e série, **8**, 1927, p. 125.
([3]) *Gerlands Beiträge zur Geophysik*, **31**, 1931, p. 119.
([4]) *J. de Phys.*, 7e série, **3**, 1932, p. 21.
([5]) *Ergebnisse der kosmischen Physik*, **1**, p. 180 (Leipzig, 1931).

thèses les calculs numériques ont été menés jusqu'au bout et ont montré la possibilité de l'Umkehreffekt.

Or, dans un récent article théorique ([1]), Chaim L. Pekeris prétend prouver que les calculs faits jusqu'ici sont erronés ou mal interprétés. Pekeris affirme que, *quelle que soit la distribution de l'ozone dans l'atmosphère*, ni la diffusion primaire, ni la diffusion secondaire ne peuvent expliquer l'Umkehreffekt; il envisage ensuite diverses hypothèses qui ne donnent d'ailleurs pas l'explication des faits expérimentaux. Je pense que sa démonstration est insuffisante.

En effet, envisageons le calcul de Pekeris sur la diffusion primaire. L'auteur affirme que $f(r)$, $\varphi(r)$, $f'(r)$, $\varphi'(r)$ étant quatre fonctions positives, si $\varphi(r) > \varphi'(r)$, on doit avoir évidemment

$$\frac{\int f(r)\varphi(r)\,dr}{\int f'(r)\varphi'(r)\,dr} - \frac{\int f(r)\,dr}{\int f'(r)\,dr} \geqq 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\int f(r)\varphi(r)\,dr}{\int f(r)\,dr} - \frac{\int f'(r)\varphi'(r)\,dr}{\int f'(r)\,dr} \geqq 0,$$

le signe $\int$ désignant des intégrales définies, calculées toutes entre les mêmes limites.

Or le théorème de la moyenne permet d'écrire, dans le cas où les fonctions $f(r)$ et $f'(r)$ sont positives et $\varphi(r)$ et $\varphi'(r)$ continues,

$$\int f(r)\varphi(r)\,dr = \varphi(r_1)\int f(r)\,dr \quad \text{et} \quad \int f'(r)\varphi'(r)\,dr = \varphi'(r_2)\int f'(r)\,dr,$$

r_1 et r_2 étant deux valeurs de r comprises entre les limites d'intégration. Mais, avec les seules hypothèses énoncées ci-dessus, on ne peut rien dire sur les valeurs relatives de $\varphi(r_1)$ et $\varphi'(r_2)$; or pour que l'inégalité de Pekeris fût vérifiée, il faudrait que l'on eût $\varphi(r_1) \geqq \varphi'(r_2)$. J'ignore si Pekeris a négligé d'énoncer explicitement son argumentation, ou s'il s'est contenté d'une évidence apparente.

D'autre part, Pekeris critique l'interprétation des calculs de Götz, qui ont été conduits d'une manière analogue à celle qu'il propose lui-même, parce que Götz, au lieu de comparer *deux radiations pour une distribution d'ozone*, calcule log I/I' en prenant pour I une radiation fortement absorbée par l'ozone et pour I' ce que l'on obtiendrait s'il n'y avait pas d'ozone. A son avis ce rapport des intensités diffusées pour *une longueur d'onde* et pour

([1]) *University Observatory*, Osló, publication n° 9, 1934, p. 1.

deux distributions différentes de l'ozone n'a aucune relation avec l'Umkehreffekt. Ce serait évidemment vrai si l'on envisageait deux distributions *quelconques* de l'ozone. Mais l'expression calculée par Götz a une signification physique : elle est proportionnelle à l'épaisseur moyenne d'ozone traversée par la lumière arrivant à l'observateur. Si l'Umkehreffekt se manifeste quand on compare, pour une mesure, l'intensité I d'une radiation fortement absorbée à l'intensité I' d'une radiation peu absorbée, on l'obtient *a fortiori* pour la même radiation I et une radiation I' située dans la région de transparence de l'ozone. On comprend donc, par raison de continuité, la légitimité des calculs de Götz, qui correspondent bien aux conditions physiques de l'Umkehreffekt.

ZOOLOGIE. — *Destruction périodique de la faune des rivières du grand Chaco par des variations de salure.* Note de M. **J. Vellard**, présentée par M. M. Caullery.

Les rivières de la partie occidentale du grand Chaco offrent des conditions de vie très spéciales. Elles écoulent vers le rio Paraguay les eaux des lagunes et des grands marécages de l'intérieur. Leur débit est très irrégulier et leur cours sujet à des déplacements fréquents. Les plus importantes sont le Pilcomayo et le Confuso, canaux de décharge de l'Estero Patiño, vaste marais de près de 100^{km} de large, où se perdent, vers le 60° long. W, les eaux du Haut-Pilcomayo. Elles ont une faune nombreuse d'eau douce, semblable à celle du rio Paraguay.

La plupart des terres du grand Chaco sont formées d'argiles imperméables et salées à quelques centimètres de profondeur; seule la partie tout à fait superficielle, lavée par les crues et les pluies, est à peu près dépourvue de sel. Dans la région périphérique du grand Chaco, un peu plus basse que le centre, ces argiles sont recouvertes d'alluvions provenant de la Cordillère et déposées par les crues; les rivières creusent leur lit dans ces alluvions meubles jusqu'au terrain salé. Pendant l'été, les pluies sont abondantes au Chaco. Sous leur action, s'ajoutant à celle de la fonte des neiges dans la Cordillère, les lagunes et les marais se remplissent et débordent recouvrant la périphérie du Chaco d'une vaste nappe d'eau.

Pendant l'hiver, les pluies sont presque nulles; la région se dessèche. Les eaux, ne pouvant pénétrer dans le sol imperméable et durci par le soleil, s'évaporent ou se concentrent dans quelques marais et lagunes. La plupart

des rivières se tarissent ou ne sont plus marquées que par des chapelets de mares. Seules quelques-unes, comme le Pilcomayo et le Confuso, conservent un faible courant. Mais, à mesure que leur volume diminue, leurs eaux se chargent de sel enlevé au sol qu'elles lavent continuellement. Elles deviennent imbuvables et impropres à la vie de leurs hôtes d'eau douce. Les poissons meurent en masse, tous ceux d'une même espèce presque au même moment, mais les différences de résistance entre les diverses espèces sont très grandes; quelques-unes survivent plusieurs semaines. J'ai suivi de près ce phénomène, sur les bords du Confuso, en septembre 1931. Il est arrivé, à plusieurs reprises, que, dans l'espace de 24 heures, une espèce disparaisse entièrement du fleuve; il a suffi d'une pluie légère pour arrêter la mortalité pendant 2 jours.

Parmi les espèces les plus communes et faciles à identifier, les premières détruites ont été les dorados (*Salminus brevidens*) et peu après les pacus (*Pirartus brachypomus*) et espèces voisines. Les *Siluridæ* ont vécu bien plus longtemps, mais en présentant de notables différences entre eux : les bogas (*Lepurinus obtusidens*), suivies de près par les viejas (*Loricaria plecostoma*), ont disparu deux semaines avant les bagres (*Pimelodus*, *Heptaterus*) et les surubis (*Pseudoplatystoma corucans*). Les pirañas (*Pygocentrus pirania*) sont encore plus résistantes; les raies (*Tæniura* diverses) ont succombé les dernières. La résistance de ces diverses espèces est à peu près d'accord avec leurs affinités marines. Dès le début de la mortalité, les *Lepidosiren* étaient devenus introuvables et les crabes s'étaient profondément enterrés. Les insectes aquatiques se sont montrés en général assez résistants, les Coléoptères plus que les Hémiptères; les dytiques, qui ont survécu le plus longtemps, sont morts avec les derniers poissons.

Fin août, le bras nord du Pilcomayo était entièrement dépeuplé et ses rives couvertes d'efflorescences salines. Le bras sud contenait encore assez d'eau à la fin de septembre et la mortalité n'avait pas commencé. Les derniers poissons mouraient au début d'octobre dans le Confuso et les rives étaient couvertes de cadavres. Suivant les années et le délit respectif de ces rivières, ces données varient.

Les poissons morts ne se décomposent pas entièrement dans ce milieu salé; ils se déposent en bancs énormes dans les endroits calmes, les coudes de la rivière ou sur les bancs de sable et sont peu à peu recouverts d'alluvions.

La plupart des lagunes, où les courants sont nuls et dont beaucoup sont à cette époque privées de communications avec les rivières, restent douces.

Leurs eaux calmes ne peuvent fouiller le sol argileux et salé; leur fond est formé d'alluvions amenées par les crues et de débris organiques. Elles sont encombrées de végétation, couvertes de roseaux et se prolongent par d'interminables palmeraies inondées. La vie aquatique s'y maintient; elles servent de réserves, d'où les animaux repassent dans les rivières après les premières pluies et le début de la crue, quand les eaux sont suffisamment diluées. L'estero Patiño est le grand vivier naturel de toute la région sud du grand Chaco.

Cette destruction périodique de la population entière d'un cours d'eau, provoquée par des variations de salure et son enfouissement rapide par les alluvions, ont dû se produire avec plus de fréquence et d'intensité aux périodes géologiques. Ceci permettrait d'expliquer, mieux que toute autre hypothèse, la formation de certains bancs de poissons fossiles, dont l'origine est difficile à comprendre autrement.

EMBRYOGÉNIE. — *Nouvelles observations sur la lignée germinale de l'Annélide* Salmacina Dysteri, *Huxley*. Note de M. **Alphonse Malaquin**, présentée par M. Caullery.

L'origine des cellules sexuelles primordiales ou gonocytes primordiaux et leur ségrégation dans les premiers stades du développement présentent un intérêt particulier chez les groupes d'Invertébrés dont le lignage des blastomères révèle la présence constante et la destinée d'une des cellules du quatrième quartette, le blastomère 4*d*. Il a été démontré, chez plusieurs groupes, spécialement les Annélides et les Mollusques, que ce blastomère produit les deux initiales M du mésoderme cœloblastique. J'ai exposé, d'autre part (1), que chez le Polychète *Salmacina Dysteri* Huxley, les initiales sexuelles se séparent des deux blastomères M et dérivent en conséquence de 4*d*.

Or, depuis cette publication, H. Woods (1931) a mis également en évidence chez un lamellibranche *Sphærium striatinum* Lam., l'origine des gonocytes primordiaux aux dépens de la lignée de 4*d*, apportant une confirmation positive d'une telle origine chez un représentant du groupe des Mollusques. Chez *Sphærium*, les cellules M, issues de 4*d*, produisent d'abord deux générations de petites cellules mésodermiques, avant que

(1) *Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 324.

s'opère la ségrégation des gonocytes primordiaux; cette ségrégation a donc lieu à la troisième génération à partir de M, c'est-à-dire à la quatrième génération à partir de $4d$.

De nouvelles recherches me permettent de confirmer mes observations antérieures et d'apporter certaines précisions sur la ségrégation des cellules sexuelles primordiales, chez *Salmacina Dysteri*, aux dépens du blastomère $4d$.

Au stade de la segmentation compris entre 40 et 44 blastomères ([1]), la cellule $4d$ est la plus volumineuse; elle est placée dans la région postérieure et dorsale de la blastule et fait saillie assez fortement par son bord postérieur, tandis que son bord antérieur s'engage en profondeur vers le centre de la blastule. C'est le début de l'invagination gastruléenne, et l'enfoncement en profondeur de $4d$ marque en quelque sorte la phase préparatoire de la gastrulation.

Le blastomère $4d$ se divise; l'axe du fuseau de cette mitose est perpendiculaire à l'axe antéro-postérieur de l'embryon. Les deux blastomères, l'un à gauche, l'autre à droite, résultant de cette division sont désignés généralement par la lettre M, signifiant les initiales du mésoderme cœloblastique. Puis ces deux blastomères gagnent de plus en plus en profondeur, l'invagination gastruléenne s'accuse davantage; mais le blastopore est encore très étendu à ce moment. Chacune des deux grosses cellules se divise à son tour; cette fois, l'axe des fuseaux de ces deux mitoses présente une direction perpendiculaire à l'axe du fuseau de la mitose $4d$, ce qui est normal; ils sont par conséquent parallèles à l'axe de symétrie antéro-postérieur. Mais ces mitoses offrent un caractère singulier, par rapport aux précédentes. La division, très inégale, donne deux petites cellules, dont la taille apparaît d'autant plus exiguë que les cellules mères sont de grandes dimensions; mais il faut observer cependant que leur taille n'est en rien inférieure aux cellules qui seront produites lors des mitoses ultérieures des blastomères. L'aspect de ces mitoses est donc très frappant; il a pu faire penser à des éléments vestigiaux (Wilson), ou encore à une ressemblance avec l'émission de globules polaires (Prenant), mais ce n'est là qu'une apparence.

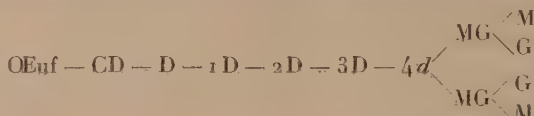
Ce sont ces deux petits blastomères qui sont les deux initiales sexuelles,

---

([1]) C'est sensiblement à ce stade que $4d$ est différencié chez *Arenicola* (Child); toutefois le nombre des blastomères est moindre chez *Salmacina* qui ne comporte que 8 trochoblastes primaires, au lieu de 16 chez *Arenicola*.

ou gonocytes primordiaux, qui, respectivement, restent accolées et comme encastrées dans les deux grosses cellules dont elles sont issues. Ces deux groupes de cellules occupent ensuite la paroi de l'archentéron, situation que j'ai indiquée dans ma Note de 1925. On peut désigner, en conséquence, les deux blastomères issus de $4d$, chez *Salmacina*, par le symbole double MG (au lieu de M) les deux blastomères MG, par division inégale, donnant : M, initiale du cœlomésoderme, et G, initiale sexuelle.

Si l'on emploie les désignations habituellement usitées dans les lignages, on peut exprimer de la manière suivante, à partir de l'œuf, la série des blastomères qui se trouvent sur la lignée germinale de *Salmacina :*



A partir de la ségrégation des initiales sexuelles, on peut suivre la continuité de la descendance des cellules germinales, comme je l'ai montré dans mes Notes de 1924 et 1925, jusqu'à leur migration dans les gonades.

Si l'on compare les deux lignées germinales du Mollusque *Sphærium*, chez lequel Woods a montré que la lignée passe, comme chez l'Annélide *Salmacina*, par le blastomère $4d$, on constate que, chez le premier, les initiales sexuelles se séparent à la quatrième génération des blastomères issus de $4d$, tandis que, chez *Salmacina*, ces initiales se séparent à la deuxième génération correspondante et, par conséquent, à la huitième génération à partir de l'œuf. Il est remarquable qu'un phénomène embryologique de cette importance présente, sauf une légère différence, une telle communauté d'origine dans ces deux embranchements zoologiques.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'action de la lumière sur le pourpre rétinien.* Note [1] de Mlle **M. L. Verrier**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

Suivant une théorie classique, le pourpre rétinien est une substance photosensible, détruite par la lumière et se régénérant à l'obscurité. C'est ainsi que le pourpre de la Brème, d'après Deyl [2], se décolore en 20 minutes et se recolore en 1 heure et demie, que le pourpre de la Chouette, d'après

(1) Séance du 7 mai 1934.

(2) *Bull. Internat. de l'Ac. des Sc. de Prague*, 1, II, 1895, p. 130.

Garten (1), se décolore en 45 minutes et réapparaît au bout d'une heure. Les auteurs s'accordent très généralement pour attribuer au pourpre un rôle prépondérant dans le mécanisme de la sensibilité lumineuse (2).

En recherchant la part qui revient aux bâtonnets et à l'épithélium pigmentaire dans la genèse du pourpre (3), j'ai été amené à aborder cette question. Mon examem a porté sur des rétines de types très différents quant à leur richesse en pigments mélaniques et à la nature de leurs cellules visuelles, cônes ou bâtonnets. Il s'agissait de rétines d'Élédone (*Eledone moschata* Leach), de Roussette (*Scyllium canicula* L.), de Rascasse (*Scorpæna Scrofa* L.), de Girelle (*Julis giofredi* Risso), de Grenouille (*Rana temporaria* L.), de Souris albinos. J'ai examiné le pourpre tant sur des étalements de rétine fraîche que dans des solutions dans la bile de Bœuf à 4 pour 100. Dans les deux cas les résultats sont superposables. Pour effectuer les solutions, des fragments de rétine de dimensions sensiblement égales sont immergés dans le même volume de solvant, de manière à obtenir des produits comparables.

La solution de pourpre de *Scyllium* se décolore au bout de 1 heure et demie d'exposition à une lumière de 65 lux. La solution de pourpre de Rascasse se décolore après 3 heures environ d'exposition à la même lumière. Le pourpre de Grenouille se comporte sensiblement de semblable manière. Celui d'Élédone et de Girelle résiste à un éclairage intense d'un millier de lux, pendant 24 heures.

Ces constatations conduisent à se demander si le pourpre n'existe pas dans des rétines exposées à la lumière. Une nouvelle série d'observations a donné les résultats suivants : une solution de pourpre de Girelles exposée à un éclairage de 1000 lux environ pendant 6 heures (solution de concentration sensiblement égale à celle des solutions de rétines d'animaux mis à l'obscurité pendant le même nombre d'heures) a pris une teinte identique et, au spectroscope, a donné dans le bleu et le violet la même bande d'absorption que la solution de pourpre d'animaux obscurés. L'étude du pourpre d'Élédones éclairées ou obscurées pendant un nombre d'heures variant de 1 à 6 a donné les mêmes résultats. Le pourpre de la Rascasse et de la Grenouille ne disparaît que sous l'action d'un éclairement intense : une heure de pleine lumière solaire par exemple. Sous un éclairement de

(1) *Graefe Saemisch's Handbuch*, **12**, 1907, p. 161.
(2) La bibliographie complète de la question sera donnée ailleurs.
(3) *C. R. Soc. Biol.*, **115**, 1934, p. 1590.

50 lux, le pourpre persiste au niveau de la rétine et donne encore une solution faiblement colorée. La rétine de *Scyllium* est plus sensible encore à l'action de la lumière ([1]). J'ai établi précédemment que le pourpre des différents animaux examinés est de composition très voisine; les spectres d'absorption sont comparables. Il ne s'agit, entre les divers cas, que de différences de concentration.

Ainsi, l'action décolorante de la lumière n'est appréciable que si l'on opère sur des rétines pauvres en pourpre ou sur des solutions très étendues (Scyllium et Rascasse); cette action est pratiquement nulle sur des rétines à pourpre très abondant, donnant des solutions très concentrées (Girelle et Élédone). Dans ces derniers cas, le pourpre paraît exister d'une manière constante dans la rétine. Il devient alors difficile de comprendre comment la destruction et la régénération alternatives de cette substance sensibiliseraient les bâtonnets et en feraient les organes de la vision crépusculaire, comme on l'admet communément. Et même, chez les animaux assez pauvres en pourpre pour que l'influence de la lumière soit appréciable, la lenteur de la régénération et de la destruction du pourpre rendent ce mécanisme sans effet utile dans la perceptions des excitations lumineuses.

De plus, il est remarquable que les rétines à pourpre persistant sont les plus riches en mélanines. Cette concordance, sur laquelle je reviendrai ultérieurement, peut donner des indications sur la genèse de pourpre.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Influence du milieu de culture sur les propriétés biologiques d'une bactérie cellulolytique de la panse du bœuf.* Note de M. **Jacques Pochon**, présentée par M. M. Caullery.

Nous avons, en janvier 1933, isolé du contenu de la panse de bœuf une bactérie attaquant la cellulose en culture pure, *Plectridium cellulolyticum* ([2]). Cette bactérie, hôte du tractus digestif, n'a pu être isolée et cultivée initialement que dans un milieu analogue à son milieu naturel, en l'espèce du contenu de panse filtré et dilué ([3]). Pendant les premiers mois de son isolement, elle n'a pu manifester son pouvoir cellulolytique que dans ce seul

([1]) Des tableaux de chiffres seront donnés dans un prochain Mémoire.

([2]) *Soc. de Biologie*, **113**, 1933, p. 1323.

([3]) *Soc. de Biologie*, **116**, 1934 (séance du 12 mai 1934).

milieu à l'exclusion de tout autre. De plus il lui fallait des conditions bien définies au point de vue physicochimique : un pH alcalin, analogue à celui de la panse, aux environs de 8, maintenu constant par du carbonate de chaux (écume de sucrerie); un rH, mesuré colorimétriquement, aux environs de 4,5 (pour pH 8).

La culture a été conservée à l'état pur depuis cette date (15 mois). Les repiquages ont été faits régulièrement tous les dix jours environ.

Nous avons assisté, pendant cette période, à une évolution très nette des besoins biologiques de cette bactérie. La cellulolyse a pu, peu à peu, être réalisée dans des conditions bien différentes de celles du milieu primitif.

Les conditions de rH se sont modifiées les premières. La celulolyse se fait actuellement, quoique avec un rendement bien inférieur, en aérobiose et même en milieu largement aéré (matras de Ferbach).

Le pH est devenu également moins strict et, en milieu sans carbonate de chaux, il y a cellulolyse, à rendement d'ailleurs très faible, alors que le pH baisse rapidement à 5 et même 4 dans le milieu.

Enfin les facteurs biochimiques nécessaires à la cellulolyse se sont modifiés.

Dans un premier temps, nous avons essayé la culture dans un milieu semi-synthétique se rapprochant le plus possible du milieu naturel primitivement employé, mais probablement bien différent dans le détail du degré de dégradation des éléments organiques et ne contenant pas de sels d'acides gras volatils. Ce milieu semi-synthétique contient des éléments minéraux (K, Mg, P, etc.), de l'azote à la fois sous forme aminée et sous forme ammoniacale (sels organiques d'ammoniaque), du carbone sous forme de protides et de cellulose. La culture y a été possible, alors que l'ensemencement direct du milieu avec le contenu de panse ne permet pas d'obtenir la cellulolyse.

Après plusieurs repiquages, en série continue, dans ce milieu, nous avons cherché, tout en conservant la cellulolyse, à faire varier les facteurs azotés nécessaires, C'est ainsi que la culture a été possible en milieu contenant seulement de l'azote aminé, ou seulement de l'azote ammoniacal; dans ce dernier cas, et dans les conditions actuelles, seul l'azote ammoniacal fourni sous forme de sels organiques est utilisable. Dans les deux cas, le rendement de cellulolyse tombe à un taux très bas. Toutes ces cultures ont été obtenues en anaérobiose et en aérobiose. Le milieu, par contre, doit contenir obligatoirement du carbonate de chaux et garder un pH de 8 quand il ne contient pas à la fois de l'azote aminé et ammoniacal.

En résumé, après quinze mois de culture en série continue, les besoins biologiques de *Pl. cellulolyticum* se sont considérablement modifiés. Après avoir nécessité pour son isolement un milieu identique à celui de son habitat naturel, cette bactérie a pu progressivement être cultivée dans un milieu moins nettement spécifique (à tous les stades du changement de métabolisme, la bactérie peut d'ailleurs être remise dans le milieu initial). Gardant au point de vue morphologique tous ses caractères, elle a perdu au point de vue biochimique ceux qui en faisaient spécifiquement une bactérie du tractus digestif, pour ne plus avoir que ceux des bactéries cellulolytiques du sol en général. (Il ne s'agit pas ici du métabolisme de la fermentation, mais des conditions de culture.)

Tout se passe comme si certaines bactéries cellulolytiques de la flore du sol acquéraient, dans le tube digestif des Ruminants, des particularités biologiques spéciales et qu'elles les perdent ensuite progressivement, quand elles sont remises dans les milieux de culture banaux des bactéries cellulolytiques du sol.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Mesure de l'indice lucimétrique d'un lieu par un hélio-chromomètre.* Note (1) de M. **Bordier**, transmise par M. d'Arsonval.

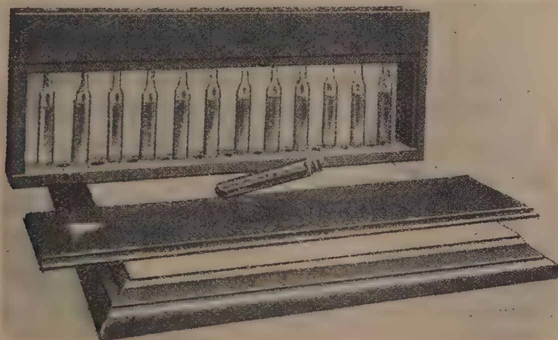
Pour apprécier et mesurer la quantité de lumière qui est reçue en un point donné, qu'il s'agisse de la lumière solaire directe ou de la lumière diffuse, j'ai eu recours à une méthode qui utilise le virage que font subir les rayons lumineux à une solution d'iodoforme dans le chloroforme, prise sous une concentration assez faible pour qu'elle soit incolore.

Sous l'action de la lumière, de l'iode est mis en liberté et colore le liquide en rose violacé. J'ai donné le nom d'*hélio-chromomètre* à un dispositif constitué par une série de solutions titrées d'iode dans le chloroforme qui sont contenues dans des tubes scellés au nombre de 12. Le premier renferme la solution au titre de 1^{cg} pour 100; le deuxième au titre de 2 pour 100, etc.

Pour faire une détermination, la solution-réactif d'iodoforme est versée

(1) Séance du 26 mars 1934.

dans un tube de quartz, fermé par un bouchon de verre, et ayant le même diamètre intérieur que les tubes scellés. Quand le liquide-réactif a été exposé à la lumière dans le tube de quartz, il prend une coloration d'autant plus foncée que la durée d'exposition a été plus longue : on compare alors cette coloration à celle des solutions titrées d'iode. Celles-ci ayant été établies par la balance, on peut définir une *unité héliométrique* : c'est la quantité de lumière qui, agissant sur une solution chloroformique d'iodoforme à



Hélio-chromomètre de H. Bordier.

1 pour 500, est capable de libérer un poids d'iode communiquant au liquide la même coloration que 1^{cg} d'iode dissous dans 100^{cm^3} de chloroforme. Le choix de cette unité permet d'évaluer par un nombre l'indice lucimétrique d'un lieu, d'une station climatique, par exemple.

L'indice lucimétrique a pour valeur le quotient du poids d'iode libéré, par le nombre de minutes pendant lesquelles la lumière a agi. Si le tube de quartz a pris, après 2 minutes, la même coloration que celle du tube étalon n° 4, l'indice lucimétrique est égal à $4/2 = 2$ unités hélio.

Il y a lieu de prendre certaines précautions, justifiées par l'extrême sensibilité de ce réactif et surtout par le fait que j'ai observé : lorsque la solution d'iodoforme a commencé à virer, même très légèrement, *le virage continue à se faire dans l'obscurité*, où la coloration va en augmentant progressivement, probablement par suite d'un phénomène de catalyse. Si donc le réactif était exposé à la lumière, même pendant un temps très court, cette solution deviendrait rose et serait par conséquent inutilisable.

J'ai cherché d'abord à connaître comment se fait la mise en liberté d'iode, la solution d'iodoforme étant exposée à la lumière *pendant des temps*

croissants. Voici les nombres trouvés dans une expérience où le tube de quartz de l'hélio-chromomètre recevait les *rayons solaires directs :*

Temps d'exposition (en minutes)...	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Coloration (teinte étalon).........	4	6	7–8	8–9	9	9-10	9-10	10	10	10

La courbe construite avec ces nombres tend à devenir tangente à la ligne correspondant à l'ordonnée 10. Dans toutes les expériences, la courbe a cette même allure.

L'hélio-chromomètre a permis d'étudier les variations de l'indice lucimétrique avec *l'état du ciel.* Suivant que le ciel est nuageux ou qu'il est sans nuages, quelle que soit la saison où les mesures sont faites, l'indice lucimétrique est loin d'avoir la même valeur. La sensibilité du réactif employé permet de faire des mesures par temps très sombre ou pluvieux. Ainsi en janvier, alors que l'indice lucimétrique a été trouvé égal à l'unité hélio entre 11^h et 12^h, par un beau soleil, cet indice est descendu à 0,05 unité hélio par temps sombre. Ce nombre 0,05 signifie qu'il a fallu exposer ce jour-là le tube de quartz pendant 20 minutes à la lumière diffuse (1/20 = 0,05) pour que la solution-réactif prenne la coloration du tube étalon n° 1.

En été et à son voisinage l'indice lucimétrique est plus élevé qu'en hiver (ce qui n'a rien d'étonnant) : ainsi le 19 juin, par une journée ensoleillée, l'indice était de 4 unités hélio à 12^h; le 25 juin, par temps couvert, cet indice n'était que de 1,5 unité hélio.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'influence de l'oxygène sur l'action antitoxique de la cholestérine sur les saponines.* Note [1] de M. **B.-S. Levin**, présentée par M. Achard.

Ransom, qui le premier avait démontré que la cholestérine peut atténuer ou même inhiber l'action lytique de la saponine, attribuait à la cholestérine des propriétés antilytiques fixes. Depuis, de nombreux auteurs, partant de l'hypothèse qu'une quantité donnée de cholestérine pourrait toujours inhiber une même quantité d'une saponine donnée, avaient essayé d'établir des réactions biologiques basées sur le pouvoir antilytique d'un sérum à examiner.

---

[1] Séance du 7 mai 1934.

Dans nos recherches sur le pouvoir antilytique des lécithines nous avons remarqué (1) que la toxicité d'une sapolécithine dépendait de la richesse du milieu en oxygène. Nous avons voulu nous rendre compte si l'oxygène jouait le même rôle en ce qui concerne l'action lytique des sapocholestérines.

Nous avons choisi comme animaux d'expérience les paramécies pour les raisons suivantes : il fallait créer des conditions d'aération variables entre de larges limites. Il suffit pour cela de mettre une culture très riche de paramécies dans un tube à essais de faible diamètre, pour que les animaux consomment en peu de temps une quantité importante d'oxygène; d'autre part, en plaçant les paramécies sur des lames creusées, l'oxygène du milieu est sans cesse renouvelé; l'action antilytique de la cholestérine dépend beaucoup du pH du milieu, et les paramécies possèdent un assez grand pouvoir d'autorégulation du pH. Enfin on peut suivre les résultats des expériences pendant plusieurs semaines.

Nous nous sommes servi dans nos expériences de cultures pures de *Paramæcium aurelia*, faites à partir d'un seul individu. En ajoutant par exemple une dose de saponine au 1/4000e aux paramécies conservées sur lame creusée, on constatait aussitôt une rupture de la pellicule et les animaux mouraient en quelques instants, entièrement lysés. Le comportement des paramécies dans un mélange de saponine-cholestérine était bien différent : pendant plusieurs heures les animaux ne pouvaient pas être distingués des animaux normaux, ils mouraient beaucoup plus tardivement que les témoins et étaient difficilement lysés. En plaçant les mêmes animaux dans des tubes de faible diamètre, leur survie était illimitée.

L'émulsion de cholestérine à 1 pour 1000 employée dans ces expériences a été simplement préparée au moyen d'un agitateur mécaniqne à billes de verre en présence d'une très petite quantité d'huile d'olive et de glycérine et le liquide a été maintenu à 60° pendant la préparation. La quantité des émulsifiants employés n'avait pas d'influence sur la durée de survie. L'émulsion résultante était stérilisée à 115° pendant 15 minutes.

Expériences : 54 tubes à essais de 10^{cm^3} recevaient par groupes de six 7^{cm^3} d'une émulsion de cholestérine de concentrations croissantes de 1/1000e-1/32000e. 54 tubes témoins recevaient 7^{cm^3} d'eau de source. Tous les tubes étaient additionnés de 1^{cm^3} d'une solution de saponine, afin d'obtenir des concentrations de saponine comprises entre 1/1000e et 1/32000e. On laissait

(1) B.-S. Levin et I. Magat, *C. R. Soc. Biol.*, 115, 1934, p. 1491.

reposer le tout pendant une heure, puis on y ajoutait 2^{cm^3} d'une riche culture de paramécies. L'expérience était suivie pendant 3 semaines (voir le tableau).

Nos des tubes.	Contenu.		Durée de survie.		
				Animaux d'épreuves :	
	Cholestérine.	Saponine.	Témoins.	sur lame.	en tube.
1– 6......	néant	1/1 000	10 sec.	–	
7– 12......	1/1 000–1/32 000	1/1 000		10 sec.	10 sec.
13– 18......	néant	1/2 000	10 sec.		–
19......	1/1 000	»		13 min.	18 h.
20......	1/2 000	»		1 min.	2 h.
21– 24......	1/4 000–1/32 000	»		10 sec.	10 sec.
25– 30......	néant	1/4 000	10 sec.	–	–
31......	1/1 000	»		40 min.	survie illimitée
32......	1/2 000	»		20 min.	3 jours
33......	1/4 000	»		5 min.	7 min.
34– 36......	1/8 000–1/32 000	»		10 sec.	10 sec.
37– 42......	néant	1/6 000	1 min.	–	–
43......	1/1 000	»		6 h.	survie illimitée
44......	1/2 000	»		2 h.	id.
45......	1/4 000	»		50 min.	id.
46......	1/8 000	»		14 min.	2 jours
47......	1/16 000	»		5 min.	4 h.
48......	1/32 000	»		2 min.	10 min.
49– 54......	néant	1/8 000	90 sec.	–	–
55– 56......	1/1 000–1/2 000	»		survie illimitée	survie illimitée
57......	1/4 000	»		12 h.	id.
58......	1/8 000	»		2 h.	id.
59......	1/16 000	»		11 min.	2 jours
60......	1/32 000	»		4 min.	5 h.
61– 66......	néant	1/12 000	4 min.	–	–
67– 69......	1/1 000–1/4 000	»		survie illimitée	survie illimitée
70......	1/8 000	»		16 h.	id.
71......	1/16 000	»		3 h.	id.
72......	1/32 000	»		1 h.	36 h.
73– 78......	néant	1/16 000	17 min. sur lame	–	–
79– 82......	1/1 000–1/8 000	»	ou	survie illimitée	survie illimitée
83......	1/16 000	»	23 min. en tube	15 h.	id.
84......	1/32 000	»		3 h.	id.
85– 90......	néant	1/24 000	3 h. sur lame	–	–
91– 95......	1/1 000–1/16 000	»	ou	survie illimitée	survie illimitée
96......	1/32 000	»	5 h. en tube	2 jours	id.
97–102......	néant	1/32 000	survie illimitée	–	–
103–108......	1/1 000–1/32 000	»	–	survie illimitée	survie illimitée
109–115......	1/1 000–1/32 000	néant	survie illimitée	id.	id.

En résumé, nous pouvons dire que la cholestérine inhibe de beaucoup l'action lytique de la saponine même dans le cas d'une aèration abondante. Mais avec certaines concentrations de cholestérine-saponine l'aération exerce sur la durée de survie une influence plus grande que la cholestérinisation de la saponine. Ces faits nous permettront peut-être de formuler une hypothèse sur l'action antilytique de la cholestérine. Nous voyons (tubes n° 73-78 et n° 85-90) qu'une saponine réduite est moins toxique; la réaction de défense des paramècies vis-à-vis de la saponine consiste donc dans la réduction de celle-ci en une forme moins toxique. Il va de soi qu'une aération restreinte est plus favorable pour la réduction de la saponine.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formation d'ammoniaque aux dépens des acides aminés dans le rein du chien* in vivo. Note de MM. **Michel Polonovski**, **Paul Boulanger** et **Gaston Bizard**, présentée par M. A. Desgrez.

L'origine de l'ammoniaque urinaire est encore très controversée et l'on a, tour à tour, proposé comme précurseurs probables de l'ammoniaque formée dans le rein un très grand nombre de substances azotées. On avait, entre autres, émis l'hypothèse d'une désamination des acides aminés sanguins (Bornstein, Milheiro, etc.). Krebs a montré dernièrement, par la méthode des coupes, que, *in vitro*, le tissu rénal du rat et d'autres mammifères exerçait sur les acides aminés une action désaminante supérieure même à celle du tissu hépatique. Il ne manquait plus qu'une confirmation expérimentale *in vivo*, dans des conditions physiologiques.

En injectant au chien, dans la circulation générale, une solution d'acide aminé (glycine, *d.l*-alanine) et en dosant simultanément, 2 minutes après l'injection, l'ammoniémie dans l'artère et dans la veine rénales, nous avons pu constater une augmentation considérable du taux de l'ammoniaque dans cette dernière. Cette *ammoniophanérèse* traduit évidemment un processus de désamination, effectué dans le rein aux dépens des acides aminés injectés. Elle est aussi intense que celle que nous avons déjà signalée à la suite d'injections de sels d'ammonium, et que nous avions expliquée par le dédoublement, au niveau du parenchyme rénal, d'un composé intermédiaire ammoniogène formé aux dépens de l'ammoniaque. La similitude des effets obtenus par l'injection des acides aminés nous incite à leur identifier le composé ammoniogène.

Chien n°.	N/NH³ avant l'injection (en mg par litre) sang artériel rénal.	sang veineux rénal.	Acide aminé par kilogr. d'animal.	N/NH³ 2 min. après l'injection (en mg par litre) sang artériel.	veine rénale.	veine fémorale.
			d.l-alanine.			
171.........	0,8	1,6	0,22	1,9	8,4	1,1
172.........	1,4	1,8	0,23	1,4	3,8	0,9
184.........	0,5	2,4	0,37	2,7	6,2	1,5
185.........	1,2	1,8	0,16	2,2	7,2	1,7
			Glycine.			
175.........	1,7	2,0	0,10	2,3	3,2	0,8
176.........	0,9	1,7	0,16	2,1	4,6	1,3
177.........	1,0	2,5	0,16	2,5	4,8	1,5

La *d.l*-alanine donne des différences plus accusées que la glycine. L'étude comparée de l'action de l'alanine racémique et de la *d*-alanine (alanine naturelle) nous a permis de confirmer *in vivo* le travail de Krebs sur la différence de vitesse de désamination par le parenchyme rénal des isomères optiques.

Chien n°.	N/NH³ avant l'injection (en mg par litre) sang artériel rénal.	sang veineux rénal.	Acide aminé par kilogr. d'animal.	N/NH³ 2 min. après l'injection (en mg par litre) sang artériel.	veine rénale.	veine fémorale.
			d-alanine.			
181.........	0,8	1,6	0,17	1,5	2,3	
183.........	1,2	2,4	0,33	2,8	4,0	1,0
186.........	—	—	0,20	2,3	3,1	—
			d-l-analine.			
186.........	—	—	0,20	3,1	9,1	0,8

La dernière expérience (chien 186) est tout à fait démonstrative à cet égard. Effectuée sur le même animal, à 2 heures d'intervalle, l'injection d'alanine racémique donne lieu à une différence considérable entre l'ammoniémie de l'artère et de la veine rénale, tandis que l'injection d'alanine droite n'influe que modérément sur l'ammoniophanérèse. Il y a donc certainement là un mécanisme de défense de l'organisme vis-à-vis des antipodes optiques des acides aminés naturels.

Nous avons vérifié que l'introduction d'urée dans la circulation générale ne modifiait pas les chiffres normaux de l'ammoniémie artérielle ou veineuse, et que les résultats précédents ne pouvaient donc être attribués à la légère élévation du taux d'urée sanguine généralement observée.

En résumé, nos expériences prouvent que les acides animés naturels, et surtout leurs inverses optiques, constituent l'une des substances ammoniogènes, et sont à l'origine d'une fraction importante de l'ammoniaque urinaire.

A 15h 50m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16h.

A. Lx.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1934 (*suite et fin*).

Traité de Chimie minérale :

— *Métaux alcalins et métaux alcalino-terreux. Industries des sels alcalins*, par P. Baud, L. Chassevent, A. Chrétien, L. Hackspill, A. Maillard, H. Pinck, P. Rollet. Tome VI, fasc. 1.

— *Lithium, élaboration des métaux alcalins, calcium, strontium, baryum.* Tome VI, fasc. 2.

— *Radioéléments. Gaz rares. Étude générale des alliages, Addenda*, par J. Amiel, G. Chaudron, P. Chevenard, M. Curie, E.-L. Dupuy, J. Escher-Desrivières, H. Forestier, A. Lepape, M. Oswald, P. Pascal, A. Portevin, A. Roux, A. Sanfourche. Tome XII. Paris, Masson et Cie, 1934; 3 vol.

Cent cinquantenaire de la fondation de l'École nationale supérieure des mines de Paris, 1933; 1 fasc. 24cm.

Rocce, Fossili, Piante, Osservazioni antropometriche, par P. Comucci, G. Merla, G. F. Parona, R. Pampanini, G. Negri, R. Biasutti. Spedizione Italiana de Filippi nell'Himàlaia, Caracorúm e Turchestán Cinese (1913-1914). Serie II. Sotto La Direzione di Giotto Dainelli. Vol. XI. Bologna, Nicola Zanichelli, 1933; 1 vol. 31cm,5.

La locomotion chez les animaux. Vol. I : *Le vol des insectes*, par A. Magnan. Paris, Hermann et Cie, 1934; 1 vol. 33cm.

Précis de toxicologie, par E. Kohn-Abrest. Paris, G. Doin et Cie, 1934; 1 vol. 25cm. (Présenté par M. A. d'Arsonval.)

Travaux de l'Institut océanographique de l'Indochine. IVe Mémoire. Iconographie ichtyologique de l'Indochine. *Poissons des campagnes du « de Lanessan »* (1925-1929). Ire Partie, par P. Chevey. Saïgon, Gouvernement général de l'Indochine, 1932; 1 vol. 32cm.

Catalogue des plantes du Maroc (Spermatophytes et Ptéridophytes), par René Maire et Émile Jahandiez.

— Tome Ier : *Ptéridophytes, Gymnospermes et Monocotylédones;*

— Tome II : *Dicotylédones Archichlamydées;*

— Tome III : *Dicotylédones Gamopétalées et supplément aux volumes I et II.* Alger, Imprimerie Minerva, 1934; 3 vol. 25cm,5.

Mission du Hoggar. II. *Études sur la flore et la végétation du Sahara central*, par R. Maire. Alger, imprimerie « La Typo-Litho », 1933; 1 vol. 24cm.

Cours de botanique. Anatomie, physiologie, classification, applications agri-

coles, industrielles, médicales, par GASTON BONNIER et LECLER DU SABLON (huitième fascicule et dernier du tome second) avec la collaboration de M. RAOUL CERIGHELLI. Paris, Librairie générale de l'Enseignement, s. d.; 1 fasc. 23cm. (Présenté par M. M. Molliard.)

La vie et l'œuvre de Joseph Boussinesq, par ÉMILE PICARD. Paris, Gauthier-Villars, 1934; 1 fasc. 24cm.

La connaissance mathématique; technique, humanisme, métaphysique, par JULIEN PACOTTE. Paris, Librairie Félix Alcan, 1934; 1 vol. 19cm. (Présenté par M. Émile Borel.)

Une édition nouvelle du discours de la méthode de Descartes, par ÉMILE PICARD. Paris, Gauthier-Villars, 1934; 1 fasc. 24cm.

Études sur la greffe. Tome IV (supplément). *Le topinambour, son amélioration systématique par le « greffage créateur »,* par LUCIEN DANIEL. Rennes, imprimerie Oberthur, 1934; 1 fasc. 25cm.

Méthode géométrique d'intégration et appareil pour mesurer les aires de surfaces courbes. — Nouvelles solutions de calcul grapho-mécanique. Dérivographe et Planimètre, par F.-E. MYARD. Paris, publications du journal *Le Génie civil,* 1933-1934; 2 fasc. 23cm,5. (Présentés par M. M. d'Ocagne.)

Mystères agricoles des Andes. Orges du Pérou, maïs de Jala, par J. COSTANTIN. In *La Nature,* du 1er mars 1934, 1 fasc. 29cm.

Travaux de l'Association internationale de géodésie. Tome **11**, publié par le général GEORGES PERRIER. Rapports nationaux sur les travaux exécutés dans les différents pays établis à l'occasion de la Ve Assemblée générale; Lisbonne, 14-25 septembre 1933. Fasc. I. Paris, Secrétariat de l'Association, 1933; 1 vol. 28cm.

Description géométrique détaillée des Alpes françaises, par PAUL HELBRONNER. Annexe du Tome X. *Les origines iconographiques de l'œuvre géodésique* (suite). *Tour d'horizon complet du sommet du Pelvoux. Pointe Durand,* 3930m,7. Dessiné et peint par l'auteur, 1902. Paris, Gauthier-Villars, 1934; 1 vol. 65cm,5 × 55cm,5.

ERRATA.

(Séance du 23 avril 1934.)

Note de MM. *H. S. Reed* et *J. Dufrenoy*, Détection histochimique du fer et du zinc dans les feuilles de *Citrus* :

Page 1535, dernière ligne, *au lieu de* mécanisme, *lire* nanisme.

Page 1536, ligne 27, *au lieu de* plastres, *lire* plastes.

Page 1537, rétablir ainsi la légende des figures :

Photomicrographies : A, de cendres de feuille de *Citrus* témoin, traitées par le nitroprussiate de soude; B, de cristaux de nitroprussiate de zinc produits par la réaction de nitroprussiate de soude sur une solution de sulfate de zinc ; C, de cendres de feuille d'un *Citrus* traité par le sulfate de zinc : le traitement des cendres par le nitroprussiate de soude détermine la formation de cristaux de nitroprussiate de zinc.

(Séance du 30 avril 1934.)

Note de M. *Georges Kurepa*, Tableaux ramifiés d'ensembles. Espaces pseudo-distanciés :

Page 1563, ligne 14, au lieu des symboles $G_{a_0 a_1 \ldots a_\alpha}$, $G_{a_0 \ldots a_\xi} =$, il faut lire resp. $G_{a_0 \ldots a_{\alpha-1}} 3 a_{\alpha-1}$, $G_{a_0 \ldots a_\xi \ldots} =$; ligne 19, après $\neq 0$, il faut ajouter « $G_A \supset G_B$ »; ligne 21, après $\equiv 0$, il faut ajouter « *ou bien* AB est un *vrai* sous-ensemble de A et de B, et alors $G_A G_B = 0$ (1) ».

Page 1564, en note, la phrase commençant par « Une suite bien ordonnée » est à remplacer par la suivante : « Une suite d'intervalles non vides $v_\varphi = (a_\varphi b_\varphi)$ de E qui sont tels que $a_\varphi < b_{\varphi'}$ pour tout φ, φ' est dite *fondamentale* si $\Pi v_\varphi \equiv \Pi V_\varphi$ se compose d'un point de E au plus, V_φ désignant la fermeture rel. E de v_φ; deux telles suites, $\{(a^1_\varphi b^1_\varphi)\}$, $\{(a^2_\psi b^2_\psi)\}$ sont dites *équivalentes* si à tout $(a^1_\varphi b^1_{\varphi'})$ correspond un $(a^2_\psi b^2_{\psi'}) \subset (a^1_\varphi b^1_{\varphi'})$, et vice versa ».